

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano-Electronique et Nano-Technologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Manuela AOUKAR

Thèse dirigée par **Christophe VALLÉE** et
codirigée par **Pierre NOÉ**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la
Microélectronique**
dans **l'École Doctorale Electronique, Electrotechnique,
Automatisme et Traitement du Signal**

Dépôt de matériaux à changement de phase par PE- MOCVD à injection liquide pulsée pour des applications mémoires PCRAM

Thèse soutenue publiquement le **22 septembre 2015**,
devant le jury composé de :

Mme Françoise HIPPERT

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes, Président

Mme Agnès GRANIER

Directeur de Recherche, IMN – Nantes, Rapporteur

M. Patrice RAYNAUD

Directeur de Recherche, Laplace – Toulouse, Rapporteur

M. Philippe BOIVIN

Ingénieur de Recherche, STMicroelectronics Rousset, Examineur

M. Pierre NOÉ

Ingénieur de Recherche, CEA – LETI, Co-encadrant de thèse

M. Christophe VALLÉE

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse



*A ma famille,
A mon Jeyden !!*

Remerciements

Le travail de synthèse que nécessite la rédaction d'une thèse est difficile, mais à présent que je me retrouve face à mes remerciements, je me sens toute aussi impuissante.

Mes premiers remerciements vont à mon « Chef », mon directeur de thèse M. Christophe Vallée. Je te remercie Christophe pour ton soutien dans les moments clés, tes conseils, tes nombreuses idées qui m'ont permis d'enrichir mon travail de thèse, ton dynamisme et ta disponibilité malgré un emploi de temps surchargé par tes nombreuses activités. Merci aussi de m'avoir permis de voyager à San Francisco où tu étais un véritable guide touristique !! Je sais que tu es déçu de ne pas être encore invité à mon mariage au Liban mais promis tu seras parmi les premiers invités dès que j'aurai cette fameuse date ☺ !!

Le remerciement suivant revient à mon co-encadrant de thèse, M. Pierre Noé qui a toujours mis à ma disposition tous les moyens nécessaires au bon déroulement de ma thèse. Un grand merci pour ton soutien, la qualité de tes conseils, toutes les discussions scientifiques ainsi que les relectures qui m'ont permis d'améliorer la qualité de mes travaux.

Je souhaite remercier ensuite mes deux rapporteurs Mme Agnès Granier et Mr Patrice Raynaud pour le temps qu'ils ont accordé à la lecture de cette thèse et à l'élaboration de leur rapport. Je remercie également, Mme Françoise Hippert et Mr Philippe Boivin d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et d'avoir examiné mon travail.

Je tiens aussi à remercier M. Olivier Joubert et Mme Jumana Boussey, directeur et directrice adjointe du LTM, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire. Je remercie également tous les permanents du LTM en particulier ceux de l'équipe matériaux : Thierry B., Bassem, Patrice, Martin, Laurence, Ahmad, Franck, Bernard, Mika, Jérémy, Thierry L. et Jean Raoul.

Un grand merci à Pierre David Szkutnik pour son aide, ses conseils ainsi que pour les longues discussions autour de notre chère AltaCVD mais aussi au téléphone !! C'était vraiment un grand plaisir de travailler avec toi PDS. Merci encore une fois ☺ !! Un grand merci aussi à Dominique Jourde, notre expert de maintenance !! Merci pour ta gentillesse et d'être toujours disponible pour remédier la machine ;) !!

Je souhaite remercier aussi toutes les personnes au LCM et au SDEP pour leur gentillesse ainsi que pour leurs conseils et leur aide. Merci à Véronique Sousa (c'était un réel plaisir de discuter avec toi les matins lorsqu'on se croisait dans le tram), Luca Perniola, Carine Jahan, Alain Persico, Rémy Gassilloud, Anne Roule, Chiara Sabbione, Guillaume Veux, Mathieu Bernard. Un grand merci à Gabriele pour les heures passées devant son pc pour créer les lots électriques PCM CVD sous Eyelit, pour le suivi de ces lots étape par étape et pour toutes les discussions sur les résultats électriques obtenus.

Enfin, je souhaite remercier mes compagnons de route : les thésards. Un grand merci à Cédric, Salomé, Romain F., Pauline, Priyanka, et les futurs docteurs du LTM : John, Virginie, Romain C., Mathilde, Mouawad et Reynald. Merci pour toutes les pauses café, les sorties bar

durant lesquelles nous avons partagé les bonnes et mauvaises nouvelles. Tous ces moments ont rendu ces trois années plus agréables. Merci aussi à Maxime d'avoir supporté tous mes appels téléphoniques au 83615. Merci à Philippe, mon successeur, bon courage pour la suite et ne stresse pas trop tu vas faire une très bonne thèse, j'en suis sûre ☺. Merci à Laurent, Melek, Mohamad, Fares, Ahmad et Tarik pour les longues discussions dans mon bureau, je vous souhaite tous une bonne continuation.

Pour finir, j'ai quelques remerciements plus personnels à formuler, à ma famille tout d'abord. Un très grand merci à mes parents que j'admire, qui sans leur soutien et leur confiance, je n'aurais pas pu accompli tout ce travail. Merci encore d'être venu à ma soutenance et de me partager ces moments inoubliables. Merci aussi à mes très chères sœurs Célestina et Graziela et mon handsome bro Doumith qui malgré les distances qui nous séparent étaient pour moi un grand support. Je vous aime fort.

Merci à tous mes amis libanais, franco-libanais et français au Liban et en France. Merci à toi Jess pour toutes les pauses entre midi et deux (*friends that buy you food are friends for ever lol*), les relectures, le dossier M sur ton bureau et pour tout le soutien ces 3 dernières années mais surtout pendant les longs mois de rédaction. Courage plus qu'un mois futur docteur. Merci à Jihane, la personne avec qui je partage tous mes petits secrets, merci de me partager des moments très difficiles. Zouzou ces 3 années de thèse et à Grenoble m'ont permis de te connaître, un VRAI ami malgré tes petits défauts que je ne vais pas quand même publier mais tu sais de quoi je parle ;) !! Merci à Mira, Betta, Mr et Mme Abou diwan, je suis vraiment chanceuse d'avoir des amis comme vous. Merci à Joe et Charboul, bon courage et bonne chance pour vous deux dans votre « *Americian Dream* ». Un grand merci à Mylène, notre organisatrice de première, merci pour ton soutien mais aussi pour toutes les soirées et les sorties qui me font oublier les milliers de km qui me séparent du Liban. Merci à Pauline, Chady et tous les amis que j'ai connu à Grenoble et qui sont pour moi une deuxième famille !!

Sans oublier mes meilleurs amies Mona et Sally qui me suivent depuis longtemps maintenant et qui méritent plus d'une ligne de remerciement. Merci pour tout, nos longues discussions me manquent vraiment !! Une autre amie m'est très chère, ma belle sœur « *to be* » Josiane qui m'écoute, me comprend et essaye toujours de me relever le moral quand ça ne va pas. Un grand merci et bonne chance dans ta nouvelle aventure.

Mes derniers remerciements vont à mon amour, mon ami, mon JenJen ☺ !! Un Giga merci pour ton amour, ton soutien quotidien, tes encouragements et pour ta patience. Merci d'être toujours à mes côtés, sans toi l'achèvement de ce travail aurait été beaucoup plus dur. Je t'aime très fort Habibi !!!

Manuela AOUKAR



Mon PC ne RAME plus avec les **PCRAM** !!!

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre 1 : Les mémoires à changement de phase : principe, applications et limitations, procédés de dépôt	4
I- Contexte	4
I.1- La technologie des mémoires Flash : principe de fonctionnement et limitations.....	4
I.2- Les mémoires non volatiles émergentes.....	5
I.2.1- Les mémoires ferroélectriques.....	6
I.2.2- Les mémoires magnétiques MRAM.....	8
I.2.3- Les mémoires résistives RRAM.....	9
II- Technologie des mémoires à changement de phase	12
II.1- Fonctionnement d'une cellule PCRAM.....	12
II.2- Transition de phase	14
II.2.1- Amorphisation	14
II.2.2- Cristallisation	16
II.3- Les matériaux à changement de phase PCM (Phase Change Materials)	17
II.3.1- Les alliages PCM.....	17
II.3.2- Les propriétés des matériaux à changement de phase.....	18
II.3.3- Choix des matériaux à changement de phase pour les applications PCRAM	21
II.3.4- Le dopage des matériaux à changement de phase	22
II.3.5- Quelques propriétés des composés binaire GeTe et ternaire Ge ₂ Sb ₂ Te ₅ (GST).....	24
II.4 - Limitations des mémoires à changement de phase	25
III- Etat de l'art sur les principaux procédés de dépôt des matériaux à changement de phase.....	28
III.1- Dépôt par voie physique (PVD)	28
III.2- Dépôt par voie chimique (CVD et ALD)	29
III.2.1- Dépôt par CVD	29
III.2.2 – Dépôt par ALD.....	30
IV- Conclusion	32
Chapitre 2 : Procédé d'élaboration et méthodes de caractérisation des couches minces de matériaux à changement de phase.....	34
I- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	34
I.1- Généralités	34
I.2- L'assistance Plasma	34
I.2.1- Définition d'un plasma	35
I.2.2- Grandeurs caractéristiques d'un plasma.....	35
I.2.3- Principe du dépôt CVD assisté plasma (PECVD)	39
I.2.3- Paramètres clés du dépôt PECVD	40
I.2.4- Réactions dans un procédé PECVD.....	41
I.3- Intérêt de la MOCVD à injection liquide pulsée	42
II- Description de la machine de dépôt « ALTACVD200 »	42
II.1- Système d'injection	43
II.2- La chambre de dépôt.....	44

III- Précurseurs	46
IV- Méthodes de caractérisation	47
IV.1- Caractérisation du plasma par spectroscopie d'émission optique (OES)	47
IV.2- Caractérisation des couches par XPS	48
IV.2.1- Principe	48
IV.2.2 - Profondeur d'analyse	49
IV.2.3 – Les différents pics d'un spectre XPS	50
IV.2.4- Effet de charge	51
IV.2.5- Appareillage.....	52
IV.2.6- Conditions d'acquisition et de traitement des spectres XPS	52
IV.3 – Caractérisation des couches par EDX	54
IV.4- Caractérisation des couches par FTIR	55
V- Détermination des températures de cristallisation des couches	55
V.1- La réflectométrie optique en température.....	55
V.2- Mesure de la résistivité (méthode 4 pointes) en température	56
Chapitre 3 : Dépôt du composé binaire GeTe par PE-MOCVD.....	58
I- Dépôt de couches minces de Ge.....	58
I.1- Analyse du plasma de dépôt et de la composition chimique des couches de Ge : vers la compréhension des mécanismes de croissance	59
I.1.1- Analyse du plasma de dépôt par spectroscopie d'émission optique (OES)	59
I.1.2 - Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)	63
I.1.3 - Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	67
I.1.4- Mécanismes de dissociation proposés	68
I.2- Morphologie des couches de germanium.....	69
II- Dépôt de couches minces de Tellure.....	70
II.1- Analyse du plasma de dépôt et de la composition chimique des couches de Te : vers la compréhension des mécanismes de croissance	70
II.1.1- Analyse du plasma de dépôt de Te par spectroscopie d'émission optique (OES)	70
II.1.2- Composition chimique des couches de Te	72
II.1.3- Mécanismes de dissociation proposés.....	74
II.2- Morphologie des couches de Te	74
III- Dépôt de couches minces de GeTe.....	75
III.1- Analyse par XPS de la composition chimique des couches de GeTe	75
III.2- Optimisation des conditions de dépôt pour l'obtention du composé GeTe stœchiométrique	77
III.3- Analyse FTIR.....	79
III.4 Analyse par faisceaux d'ions RBS, NRA, ERDA.....	80
III.5 Morphologie des couches de GeTe	81
III.5.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	81
III.5.2 Microscopie à force atomique (AFM)	82
III.5.3- Morphologie des films de GeTe déposés sur différents substrats : SiO ₂ / TiN / W.....	83
III.6 Analyse du plasma de dépôt par spectroscopie d'émission optique (OES)	84
III.7- Profil de concentration des couches GeTe.....	84
III.8- Propriétés de changement de phase : Mesures de réflectivité et de résistivité	86
IV- Conclusion	87
Chapitre 4 : Contrôle du taux de carbone dans les couches minces de GeTe déposées par PE-MOCVD	89

<i>I-</i>	<i>Impact des conditions de dépôt sur le taux de carbone dans les couches de Ge</i>	89
I.1-	La puissance plasma	90
I.2-	La pression	91
I.3-	Le débit d'hydrogène	92
I.4-	L'ajout de NH_3	93
<i>II-</i>	<i>Effet de la variation des conditions de dépôt sur le taux de carbone dans les couches de GeTe</i>	97
II.1-	Puissance et fréquence d'excitation	97
II.1.1-	Puissance RF	97
II.1.2-	Fréquence d'excitation	100
II.2-	Pression	104
II.3-	Taux de H_2 dans la phase gazeuse	106
II.4-	Température du porte-substrat	108
II.5-	Ajout de NH_3	109
<i>III-</i>	<i>Conclusion</i>	113
Chapitre 5: Dépôt des composés ternaires $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$		116
<i>I-</i>	<i>Dépôt de couches minces d'antimoine (Sb)</i>	116
I.1 –	Composition chimique des couches de Sb	117
I.2 –	Morphologie des couches de Sb	118
I.3 –	Analyse du plasma de dépôt Sb par OES	119
<i>II-</i>	<i>Dépôt du composé ternaire $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$</i>	121
II.1 –	Analyse par XPS de la composition de la couche du composé ternaire $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$	122
II.2 –	Morphologie de la couche du composé ternaire $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$	124
II.3 –	A la recherche de la stœchiométrie $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ou GST225	124
II.3.1 –	Dépôt dans un plasma Ar + H_2	125
II.3.2 –	Obtention des couches du composé ternaire GeSbTe riche en Te	125
II.4 –	Propriétés de changement de phase d'une couche GST225 déposée par PE- MOCVD	129
<i>III-</i>	<i>Effet de la stœchiométrie des couches GeSbTe sur les propriétés de changement de phase.</i>	131
<i>IV-</i>	<i>Conclusion</i>	133
Chapitre 6 : Intégration du matériau à changement de phase dans des structures confinées et des dispositifs mémoires PCRAM		135
<i>I-</i>	<i>Conformité du dépôt par PE-MOCVD</i>	135
I.1-	Dépôt dans un plasma Ar + H_2	135
I.2-	Dépôt dans un plasma Ar + H_2 + NH_3	139
<i>II-</i>	<i>Intégration du matériau dans des dispositifs électriques</i>	143
II.1-	Description simplifiée des étapes technologiques de fabrication des dispositifs électriques « test »	143
II.2-	Caractéristiques électriques des dispositifs PCRAM à base de matériaux déposés par PE-MOCVD	144
II.3-	Endurance	147
II.4-	Stabilité de la phase amorphe	148
II.4.1-	Dérive temporelle de la résistance de l'état RESET amorphe ou "drift"	149
II.4.2-	Cristallisation spontanée de la phase amorphe	150
<i>III-</i>	<i>Conclusion</i>	151
	<i>Références</i>	157

Introduction Générale

Des smartphones, aux baladeurs MP3, aux appareils photos en passant par les ordinateurs portables ou les tablettes numériques, les technologies exploitant les différentes technologies mémoires deviennent des objets indispensables de notre vie courante. Ainsi, le marché des mémoires s'est considérablement développé ces dernières années. Les technologies mémoires sont divisées en deux grandes catégories, les mémoires volatiles pour lesquelles l'information stockée est perdue lorsque la mémoire n'est plus alimentée et les mémoires non-volatiles pour lesquelles l'information est conservée même en l'absence d'alimentation électrique. Le domaine des mémoires non-volatiles est actuellement dominé par les mémoires Flash. Ces mémoires atteignent de grandes densités ($0,75 \text{ Gb/mm}^2$) et sont fiables (10^5 cycles d'écriture/effacement assurés), rapides et peu consommatrices d'énergie. Cependant, cette technologie, qui a permis le développement spectaculaire de l'électronique portable au cours de la dernière décennie, atteindra bientôt ses limites technologiques et physiques en termes de miniaturisation à moins de passer en technologie 3D.

Dans ce contexte, la recherche de mémoires non-volatiles émergentes basées sur de nouveaux concepts et susceptibles de remplacer les mémoires Flash pour les nœuds technologiques CMOS inférieur à 22nm, constitue aujourd'hui une activité en forte croissance. Ces nouvelles technologies mémoire doivent présenter des vitesses d'exécution rapides, une faible consommation en énergie, un faible coût, une rétention des données pendant une dizaine d'années et un fort potentiel de miniaturisation. Les principales mémoires émergentes sont :

- *Les mémoires ferroélectriques (FeRAM)* qui sont basées sur la capacité d'un matériau ferroélectrique à stocker l'information sous la forme de deux états de polarisation distincts et stables ;

- *Les mémoires magnéto-résistives (MRAM)* qui exploitent un changement de résistivité d'une couche tunnel, insérée entre deux matériaux ferromagnétiques, en fonction de l'orientation magnétique des couches polarisées ;

- *Les mémoires à transition résistives (RRAM)* qui reposent sur la capacité d'un matériau de passer de façon réversible d'un état électriquement résistif à un état conducteur. Dans cette catégorie, les différentes technologies sont classées en fonction du type de transition résistive mise en jeu. Ainsi, les CBRAM (Conductive Bridge RAM) fonctionnent sur la formation et la dissolution d'un pont conducteur à l'intérieur d'un électrolyte solide, les OXRRAM (OXide Resistive RAM) utilisent la formation d'un filament conducteur au sein d'un isolant et enfin les PCRAM (Phase-Change RAM) reposent sur la propriété de certains alliages chalcogénures à stocker l'information de manière réversible sous la forme de deux états microstructuraux distincts (amorphe et cristallin).

La technologie PCRAM est certainement la plus mature puisqu'elle a déjà fait ses preuves avec les disques optiques réinscriptibles (CD-RW et DVD-RW) développés dans les années 90. Le principe de fonctionnement est équivalent entre ces deux technologies. Il est basé sur le passage réversible d'une phase amorphe (vitreuse) hautement résistive (optiquement absorbante) à une phase cristalline faiblement résistive (optiquement réfléchissante) d'un matériau appartenant à la famille des chalcogénures. Le matériau actif cristallin soumis à une impulsion électrique intense (ou à une impulsion laser intense dans le cas des disques optiques) est chauffé par effet Joule au-dessus de sa température de fusion, ce qui induit une liquéfaction locale du matériau. Suite à une coupure brusque de l'impulsion, le matériau liquéfié subit une trempe thermique et donc se solidifie en restant dans un état désordonné amorphe. Pour recristalliser la phase amorphe, celle-ci est alors chauffée à une température supérieure à sa température de cristallisation pendant un temps suffisamment long. Le fort contraste électrique et optique entre les deux phases facilite la lecture des informations stockées dans le point mémoire. Les PCRAM présentent de nombreux avantages tels que des vitesses de fonctionnement élevées, un faible coût, une capacité de stockage en multi-bits, une bonne endurance, une fenêtre de programmation ($R_{\text{amorphe}} / R_{\text{cristallin}}$) large et une capacité de miniaturisation jusqu'au nœud 22 nm sans altération des capacités mémoires. Néanmoins, la nécessité d'utiliser des courants d'effacement (I_{RESET}) importants est l'un des principaux freins à l'explosion de la technologie PCRAM. Au sein d'une matrice mémoire, une cellule PCRAM complète est constituée d'un élément résistif responsable du stockage de la donnée en série avec un sélecteur utilisé comme dispositif d'accès au point mémoire. Des courants de programmation élevés imposent un sélecteur de grande dimension limitant ainsi la taille de la cellule mémoire et donc la densité d'intégration de la technologie PCRAM (nombre de bits d'information par unité de surface). Réduire ces courants est donc devenu, depuis plusieurs années, une nécessité afin de miniaturiser cette technologie au-delà du nœud 22nm.

Une des solutions envisagées pour la réduction de ces courants est l'augmentation du confinement volumique et thermique du matériau à changement de phase afin de réduire la surface de contact avec l'électrode inférieure ainsi que le volume du matériau à changement de phase à amorphiser et ainsi augmenter l'efficacité du chauffage par effet Joule. Afin de réussir le remplissage de ces structures confinées (*vias*, tranchées, etc.), un procédé de dépôt conforme est donc indispensable. Les procédés PVD (Physical Vapor Deposition) largement utilisés pour le dépôt des matériaux à changement de phase sont mal adaptés pour ce genre d'application. Les procédés CVD et ALD (Chemical Vapor Deposition et Atomic Layer Deposition) présentent une meilleure conformité et semblent donc mieux adaptés. En prenant en compte les vitesses de dépôt très lentes de l'ALD, nous proposons alors dans ce travail, le dépôt de matériaux à changement de phase (GeTe et $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$) par un procédé PE-MOCVD (Plasma Enhanced – Metal Organic Chemical Vapor Deposition) à injection liquide pulsée.

Ce manuscrit est ainsi divisé en six chapitres. Le premier chapitre présente le contexte de cette étude suivi d'une étude bibliographique sur le principe de fonctionnement d'une cellule PCRAM, les matériaux employés et leurs propriétés, l'effet du dopage sur les propriétés des matériaux à changement de phase et les architectures de cellules qui permettent la réduction des courants. Le chapitre est clôt par un état de l'art sur les techniques d'élaboration employées pour le dépôt de matériaux chalcogénures à changement de phase.

Le second chapitre développe l'ensemble des techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude. Dans un premier temps, le principe de la PE-MOCVD et le rôle du plasma dans ce genre de procédé est abordé. Le bâti de dépôt PE-MOCVD, l'AltaCVD200, utilisé dans ce travail de thèse est ensuite présenté ainsi que les principales techniques d'analyse mises en œuvre.

Le chapitre 3 présente l'étude du dépôt de couches de Ge, de Te et du matériau binaire GeTe à partir des précurseurs organométalliques TDMAGe et DIPTe. Dans ce chapitre, nous nous intéressons dans un premier temps à la compréhension des mécanismes de dissociation mis en jeu pour ces deux précurseurs. Ceci est obtenu par analyse de la phase plasma lors du dépôt de couches de Ge et de Te par OES (pour Optical Emission Spectroscopy) ainsi que par la caractérisation des différents environnements chimiques des couches par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Après obtention d'une composition proche de la phase stœchiométrique $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$, une étude des propriétés de changement de phase des couches de GeTe est enfin réalisée. L'origine de la contamination carbone importante dans les couches et son effet sur les propriétés du matériau déposé est aussi abordée dans ce chapitre.

Le chapitre 4 est consacré à une étude sur l'impact des conditions de dépôt sur la contamination en carbone dans les couches de Ge et de GeTe. Différents paramètres sont testés afin de trouver les conditions optimales pour déposer une couche de GeTe faiblement dopée en carbone. En parallèle, les effets de la variation de ces paramètres sur la composition et les propriétés de changement de phase des couches sont aussi discutés.

Le chapitre 5 traite dans un premier temps des réactions de dissociation mises en jeu lors du dépôt d'une couche d'antimoine Sb à partir du précurseur TDMASb. Ensuite des dépôts du matériau ternaire $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ sont réalisés avec différentes compositions obtenues en variant les quantités de précurseurs introduites ainsi que la nature du plasma utilisé.

Enfin, le chapitre 6 expose les résultats obtenus pour le dépôt du matériau à changement de phase dans des structures confinées de type *vias* ou tranchées. L'effet des paramètres plasma sur la conformité du procédé est évoqué. Et pour finir l'intégration du matériau GeTe dans des dispositifs mémoires planaires, ainsi que les résultats électriques obtenus, sont présentés et discutés.

Chapitre 1 : Les mémoires à changement de phase : principe, applications et limitations, procédés de dépôt

I- Contexte

I.1- La technologie des mémoires Flash : principe de fonctionnement et limitations

Du fait de leur non volatilité, leur densité d'intégration élevée et leur rapidité, les mémoires Flash ont largement contribué au développement des technologies mobiles ces dernières années. Elles ont été présentées pour la première fois par le Dr. Fujio Masuoka, un employé chez Toshiba, à la conférence "International Electron Devices Meeting (IEDM)" à San Francisco en 1984 [1]. Le principe de fonctionnement repose sur le stockage de charges électriques dans une grille flottante. Une cellule mémoire de type Flash, illustrée dans la figure 1.1 (a), utilise comme structure de base un transistor MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor) au sein duquel une grille flottante, le plus souvent en silicium polycristallin, est insérée entre la grille de contrôle et le canal du transistor. La grille flottante est isolée de la grille de contrôle et du canal par deux couches diélectriques : l'oxyde de contrôle (entre la grille de contrôle et la grille flottante) et l'oxyde tunnel (entre le canal et la grille flottante). La grille flottante se charge avec des électrons lorsqu'un champ électrique suffisant est appliqué entre le substrat et la grille flottante. Les électrons peuvent être injectés dans la grille flottante par deux mécanismes [2]:

- Effet tunnel Fowler-Nordheim (figure 1.1 (b)) : ce mécanisme est obtenu en appliquant de fortes tensions sur la grille de contrôle. Les électrons peuvent alors traverser la barrière par effet tunnel et s'accumuler dans la grille flottante.

- Injection d'électrons chauds : une tension positive est appliquée sur la grille de contrôle et sur le drain. Tout d'abord, les électrons sont accélérés de la source vers le drain dans le canal du transistor. Lorsqu'ils ont accumulé suffisamment d'énergie, ils franchissent la barrière de l'oxyde tunnel et passent dans la bande de conduction de l'oxyde pour arriver ensuite dans la grille flottante. Ce mécanisme a l'avantage d'être rapide mais les électrons chauds endommagent l'interface substrat-oxyde et consomment une quantité importante de courant.

L'effacement d'une cellule mémoire Flash (figure 1.1 (c)), est toujours réalisé en appliquant une tension négative sur la grille de contrôle permettant, par transport par effet tunnel Fowler-Nordheim, de transférer les électrons hors de la grille flottante. La rapidité d'effacement est d'ailleurs à l'origine du nom FLASH. La lecture des informations stockée est effectuée en appliquant une tension de lecture, comprise entre la tension de seuil de la cellule non chargée et de la cellule chargée. Le transistor est alors soit dans l'état conducteur (état 1), soit dans l'état bloqué (état 0), selon la charge présente dans la grille flottante.

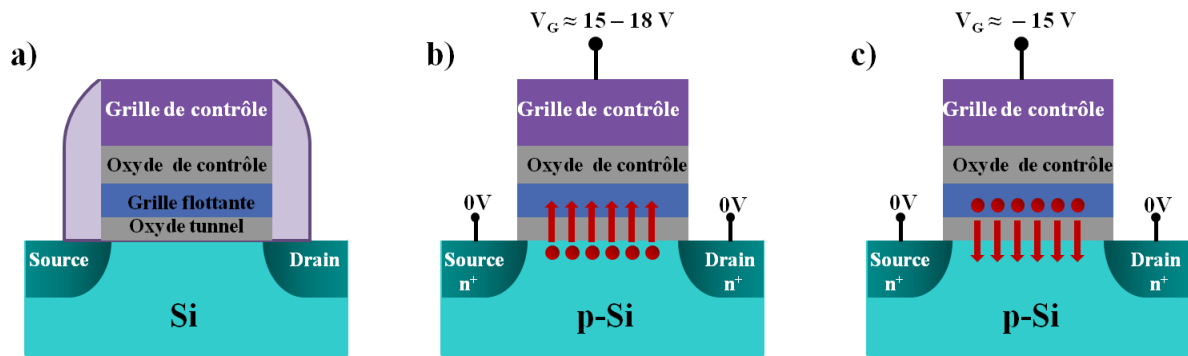


Figure 1.1 : cellule mémoire de type Flash a) schéma descriptif ; b) étape d'écriture (mécanisme Fowler–Nordheim) ; c) étape d'effacement

L'évolution de la microélectronique est guidée par la miniaturisation de ses composants. Le domaine des mémoires ne fait pas exception. Jusqu'à aujourd'hui, la technologie Flash, s'est adaptée à cette évolution. La diminution des dimensions a permis l'amélioration des performances des mémoires Flash tout en réduisant les coûts de production. Cependant, la miniaturisation atteindra ses limites à l'horizon 2020. La difficulté majeure de la miniaturisation des mémoires Flash réside dans l'amincissement des diélectriques, en particulier celui de l'oxyde tunnel qui, lorsqu'il est trop fin (< 6 nm), n'est plus suffisamment isolant, ce qui entraîne un déchargement prématuré de la cellule et donc une mauvaise rétention de l'information. Aux limites générées par la réduction de l'épaisseur des diélectriques s'ajoute également le vieillissement prématuré de l'oxyde tunnel, conséquence de nombreux cycles d'écriture et d'effacement au cours desquels l'oxyde est soumis à de forts champs électriques. Ces derniers créent des défauts dans l'oxyde tunnel et augmentent les courants de fuite. Cette dégradation appelée SILC (pour Stress Induced Leakage Current), est d'autant plus significative que l'épaisseur de l'oxyde tunnel est faible. Enfin, outre des limites technologiques, il existe aussi une limite physique intrinsèque à la mémorisation Flash. La réduction des dimensions des dispositifs implique que la quantité d'électrons utilisée pour coder un bit devient de plus en plus faible. Cette réduction qui peut aller jusqu'à une dizaine d'électrons pour les générations décanométriques peut induire des problèmes de fiabilité [3].

I.2- Les mémoires non volatiles émergentes

Afin de surmonter les limitations de la miniaturisation des mémoires Flash, les plus grands groupes industriels du semi-conducteur comme Intel, IBM, Samsung et STMicroelectronics se sont lancés depuis quelques années dans la recherche d'une mémoire dite « universelle » qui combine les qualités des différentes mémoires existantes. Cette mémoire dite « universelle » doit présenter, en plus de l'aspect non volatile, une faible consommation en énergie, de faibles temps d'accès en lecture/écriture, une bonne endurance avec un très grand nombre de cycles ($> 10^6$), une forte densité d'intégration et

bien sûr un faible coût de production. De plus, elle doit être miniaturisable pour pouvoir suivre l'évolution des technologies CMOS à semi-conducteurs.

Dans ce contexte, de nouveaux concepts de mémoires non volatiles ont été développés ces dernières années. Parmi ces mémoires émergentes, nous pouvons citer les mémoires ferroélectriques (FeRAM), les mémoires magnéto-résistives (MRAM) et les mémoires résistives (RRAM) qui regroupent les mémoires résistives à pont conducteur (CBRAM), les mémoires résistives à base d'oxyde (OXRRAM) et les mémoires à changement de phase (PCRAM). Dans ce travail nous nous intéressons principalement aux mémoires à changement de phase. Nous ne présenterons donc que brièvement les autres technologies émergentes et détaillerons ensuite la technologie des mémoires à changement de phase.

1.2.1- Les mémoires ferroélectriques

Les cellules mémoires FeRAM sont composées d'un condensateur ferroélectrique adressé par un transistor MOS (structure 1T/1C). Dans ce type de mémoire, l'information est stockée dans le condensateur ferroélectrique sous la forme de deux états de polarisation rémanente. Celui-ci est constitué d'un matériau ferroélectrique inséré entre deux électrodes conductrices (figure 1.2 (a)). Sous l'effet d'un champ électrique, l'état de polarisation du matériau ferroélectrique est renversé. Cela est rendu possible par la présence, au sein du matériau ferroélectrique, de régions de polarisations indépendantes ("domaines ferroélectriques") dont la configuration évolue avec la tension externe [4]. Un exemple de matériaux ferroélectriques est le matériau pérovskite dans lequel l'atome situé au centre de la maille cristalline possède deux positions thermodynamiquement stables, qui correspondent aux deux polarisations de signes opposés (figure 1.2 (b)). L'application d'un champ électrique permet de déplacer l'atome central d'une position à l'autre.

La croissance et la réorientation des domaines ferroélectriques dans la direction du champ électrique appliqué, explique l'existence d'un cycle d'hystérésis $P = f(E)$ avec P et E représentant respectivement la polarisation et le champ électrique. La figure 1.2 (c) représente l'évolution typique de la polarisation d'un matériau ferroélectrique. Les points A et D du cycle d'hystérésis correspondent aux deux états de polarisation à champ électrique nul. Ces deux états de «polarisation rémanente» confèrent à la mémoire son caractère non-volatile. Ainsi, les états logiques 0 et 1 correspondent respectivement aux deux états de polarisation rémanente P_{r+} et P_{r-} . Les points B et E correspondent aux deux états de polarisation nulle (champs coercitifs E_{c+} et E_{c-}). Enfin, les points C et F sont associés aux deux états de polarisation à saturation P_{max} . Pour écrire l'état logique 0, quel que soit l'état initial du matériau ferroélectrique, il suffit d'appliquer un champ électrique positif fort conduisant à une saturation de la polarisation (point C). Après annulation du champ électrique appliqué, le matériau retourne spontanément dans l'état de polarisation P_{r+} correspondant au 0 binaire. Selon le même principe, l'application d'un champ électrique négatif fort permet de fixer la polarisation dans l'état rémanent P_{r-} et ainsi d'écrire l'état 1. La lecture s'effectue grâce à l'application d'un champ électrique fort quel que soit l'état logique :

- Si l'information stockée est un 0, l'application d'un champ positif permet de suivre la courbe $D \rightarrow C$ du cycle d'hystérésis. Le signe de la polarisation reste inchangé au cours de cette étape, c'est la polarisation de « non-switching » P_{ns} . Le faible courant électrique généré par le flux de charges associé à la polarisation de « non-switching » est appelé j_0 .

- Si l'information stockée est un 1, l'application d'un champ supérieur au champ coercitif (correspondant au point B) renverse l'état de polarisation (selon la courbe $A \rightarrow C$). Ce renversement ou « switching » de polarisation P_{sw} est caractérisé par l'apparition d'une impulsion de courant j_1 tel que $j_1 > j_0$.

L'analyse par un comparateur de courants permet alors de distinguer les deux états de polarisation et de lire l'information stockée.

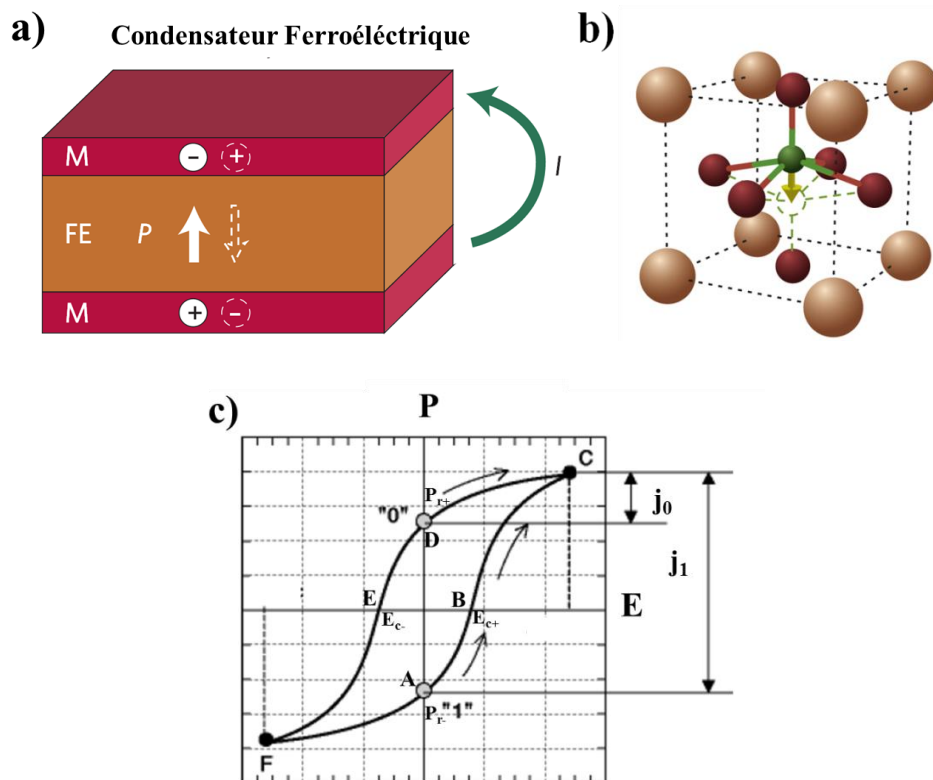


Figure 1. 2 : (a) Schéma d'un condensateur ferroélectrique [5] (b) structure pérovskite : déplacement de l'atome central entre 2 positions de polarisation différentes [5] (c) hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique

De par leur rapidité et leur faible consommation, les mémoires FeRAM sont utilisées depuis quelques années déjà pour des applications de niche telles que les étiquettes électroniques RFID (Radio Frequency IDentification) et les cartes à puces pour l'identification... Toutefois, les procédés d'intégration sont complexes et l'aptitude du condensateur ferroélectrique à supporter la réduction de taille reste très limitée. Pour les faibles dimensions du condensateur, la discrimination des deux états de polarisation devient de plus en plus difficile [5], [6]. La lecture destructive imposant une réécriture de

l'information après lecture constitue une autre limitation de la technologie FeRAM en termes de fiabilité [5].

1.2.2- Les mémoires magnétiques MRAM

Les mémoires magnétiques, dont le principe de fonctionnement a été proposé pour la première fois en 1975 [7], utilisent deux états stables d'aimantation présents dans un matériau ferromagnétique. La cellule mémoire est constituée de deux couches de matériaux ferromagnétiques séparées par une fine couche d'oxyde formant ainsi une jonction tunnel magnétique MTJ (pour Magnetic Tunnel Junction). Chacune des couches ferromagnétiques possède sa propre orientation magnétique. L'orientation magnétique de la couche inférieure est fixée (elle est dite de référence) tandis que celle de la couche supérieure (couche libre) peut être orientée par l'application d'un champ magnétique. D'après le phénomène de magnétorésistance tunnel TMR (pour Tunnel MagnetoResistance) intervenant dans une jonction MTJ, la résistance de la couche tunnel varie avec l'orientation du champ magnétique entre les deux couches ferromagnétiques. Si les deux couches ferromagnétiques sont de même orientation magnétique (configuration parallèle P), la résistance est faible. À l'inverse, si les orientations magnétiques sont opposées (configuration antiparallèle AP), la résistance est élevée. Ces deux états de résistance R_{bas} et R_{haut} correspondent respectivement aux niveaux binaires 0 et 1. Il est donc possible d'écrire des 0 et des 1 logiques en modifiant l'orientation de l'aimantation de la couche ferromagnétique supérieure. Les mémoires magnétiques sont classées en fonction du mode utilisé pour modifier l'orientation magnétique :

- *les MRAM de première génération ou FIMS-MRAM (pour Field Induced Magnetic Switching MRAM)* : l'écriture utilise le champ magnétique généré par des matrices de lignes de courant placées à proximité des cellules magnétiques. Afin de sélectionner une seule cellule, on utilise deux conducteurs croisés, l'un au-dessus, l'autre au-dessous de la cellule (figure 1.3 (a)). En tirant parti de la dépendance angulaire du champ de renversement de l'aimantation dans une nanostructure magnétique, seule la cellule se trouvant à l'intersection des deux lignes peut commuter.

- *les TAS – MRAM (pour Temperature Assisted Switching – MRAM)* : Le principe est d'augmenter localement la température par effet Joule en appliquant un courant à travers la jonction MJT puis d'appliquer un faible champ magnétique. Le transistor en série ne sert plus uniquement à la lecture mais aussi à faire circuler le courant d'échauffement.

- *les STT – MRAM (pour Spin Transfer Torque MRAM)* : dans cette approche, l'écriture se fait uniquement par un courant polarisé en spin traversant le point mémoire via le transistor de sélection, sans champ magnétique appliqué.

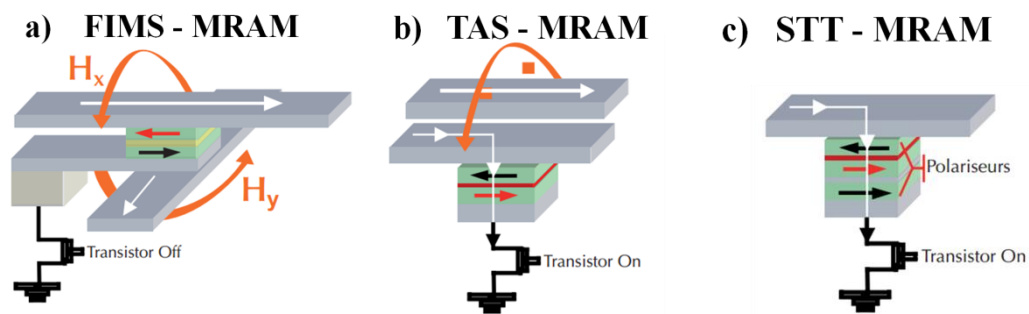


Figure 1. 3 : (a) Les FIMS- MRAM : l'écriture est assurée par l'envoi simultané de deux impulsions de courant (flèches blanches) dans deux lignes conductrices perpendiculaires, qui se croisent au niveau du point à adresser ; les champs magnétiques créés (H_x et H_y , flèches oranges) vont renverser l'aimantation d'une couche magnétique. (b) Les TAS- MRAM : un courant de chauffage (ligne blanche fine) permet d'obtenir le renversement de l'aimantation par un champ magnétique généré par un conducteur unique. (c) Les STT- MRAM : Un courant polarisé en spin (ligne blanche fine) fait commuter l'aimantation d'une des couches magnétiques par un effet de transfert de spin, en l'absence de tout champ magnétique appliqué [8].

Parmi celles-ci les STT-RAM sont les plus prometteuses avec des temps d'écriture et de lecture de l'ordre d'une dizaine de nanosecondes ainsi qu'une endurance illimitée du fait qu'aucun mouvement électrique n'est sollicité [9]. Cependant, elles présentent certains inconvénients majeurs tels qu'une consommation en énergie élevée pendant l'étape d'écriture et une magnétorésistance faible ce qui peut être limitant pour l'étape de lecture [9].

1.2.3- Les mémoires résistives RRAM

1.2.3.1- Les mémoires à pont conducteur CBRAM

Une cellule mémoire CBRAM (figure 1.4 (a)) est constituée d'une fine couche d'électrolyte solide présentant une résistance importante, généralement un verre de chalcogénure (GeSe, GeS, GeTe, ...) ou un oxyde (SiO_2 , WO_3 , ...) qui peuvent être dopés avec un élément métallique tel que l'Ag dans les chalcogénures ou le Cu dans les oxydes. Cet électrolyte est inséré entre deux électrodes métalliques, l'une considérée comme inerte (par exemple le tungstène ou le nickel) et l'autre est électro-chimiquement active (comme le cuivre ou l'argent). En appliquant une polarisation positive sur l'électrode active, les ions métalliques initialement présents dans l'électrolyte et issus de réactions redox sur l'anode oxydable se déplacent sous l'effet du champ électrique formant ainsi de petits îlots métalliques qui, après un certain temps formeront à leur tour un pont conducteur entre les deux électrodes. Le retour à l'état initial s'effectue en appliquant une polarisation de signe opposé, les ions métalliques sont alors repoussés (les plus proches de l'électrode active iront se recombinaison avec elle), le chemin de conduction entre les électrodes sera alors coupé. La lecture des informations se fait alors en appliquant une faible tension aux bornes de la cellule. Si celle-ci est dans un état ON (chemin conducteur formé), la résistance sera faible,

conduisant à l'état logique 0. A l'inverse si la cellule est dans un état OFF (pas de filament métallique entre les électrodes), la résistance sera élevée, conduisant à l'état logique 1.

Les principaux avantages des cellules CBRAM sont des vitesses de programmation rapides, une faible consommation en énergie, une densité d'intégration élevée et une endurance très importante (10^{10} cycles) [10], [11]. Ce type de mémoire présente également un très fort potentiel de miniaturisation avec la démonstration du fonctionnement d'une cellule de 20nm de diamètre [12]. Cependant le concept n'est pas encore mature industriellement. La principale limitation étant la rétention de l'information, avec en particulier le problème de la stabilité de l'état ON.

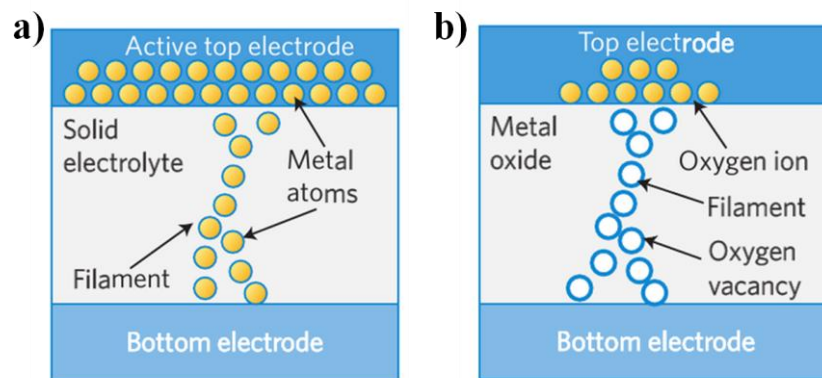


Figure 1. 4 : Formation d'un filament conducteur dans une cellule mémoire a) CBRAM et b) OXRRAM [13]

I.2.3.2- Les mémoires résistives à base d'oxyde

Le principe de fonctionnement des mémoires résistives à base d'oxyde OXRRAM est très proche de celui des mémoires CBRAM. Dans une mémoire OXRRAM, une couche de quelques nanomètres d'épaisseur d'un oxyde de métal de transition, tel que l'oxyde d'hafnium (HfO_2) ou l'oxyde de titane (TiO_2), est placée entre deux électrodes métalliques inertes. Dans l'état initial, cette couche d'oxyde est souvent isolante et nécessite l'application d'un premier stress électrique, appelé « forming », afin de la rendre conductrice. La commutation réversible entre un état hautement résistif HRS (pour High Resistance State) et un état faiblement résistif LRS (pour Low Resistance State) de la couche d'oxyde, est ensuite contrôlée par l'application d'une tension électrique sur cette dernière à travers les électrodes. L'application d'un champ électrique induit la formation (et destruction) d'un filament conducteur pouvant être constitué de lacunes d'oxygène connectant (ou non) les deux électrodes [14]. Dans certains cas, plus de deux états de résistance stables sont générés, ce qui permet de stocker plusieurs bits d'informations sur une même cellule mémoire. Un schéma illustrant la formation du filament conducteur dans une cellule OXRAM est présenté dans la figure 1.4 (b). Cette nouvelle technologie de mémoire est très prometteuse et présente des vitesses de programmation rapides, une endurance importante et une faible consommation en énergie. Néanmoins des problèmes

de reproductibilité des caractéristiques électriques entre les cycles de programmation limitent la commercialisation de ces dispositifs [13].

1.2.3.3– Les mémoires à changement de phase PCRAM

Les mémoires à changement de phase sont des candidats très prometteurs pour la nouvelle génération de mémoires non volatiles. Elles sont basées sur le passage rapide et complètement réversible entre la phase amorphe hautement résistive et la phase cristalline faiblement résistive d'un matériau à changement de phase [15], [16]. La stabilité de la phase amorphe et de la phase cristalline pendant des années à la température ambiante, ainsi que la différence prononcée de leurs propriétés électriques permettent l'utilisation des matériaux à changement de phase dans les applications mémoires non volatiles. Il est intéressant de noter que le contraste électrique entre les deux phases peut atteindre trois à cinq ordres de grandeur. Dans une mémoire à changement de phase, le stockage de l'information est réalisé en associant à chaque phase un état logique « 0 » ou « 1 ». Généralement, l'état 0 est associé à la phase amorphe hautement résistive (état RESET) et l'état 1 à la phase cristalline faiblement résistive (état SET) [17].

Pour cristalliser un matériau à changement de phase initialement dans l'état amorphe, il suffit de chauffer, pendant un temps relativement long, le matériau au-delà de sa température de cristallisation. Pour passer d'un état cristallin à un état amorphe, le matériau est chauffé au-delà de sa température de fusion, liquéfié et ensuite refroidit très rapidement avec des vitesses de refroidissement de l'ordre de 10^{10} K/s [18]. La figure 1.5 illustre le principe de fonctionnement des mémoires à changement de phase.

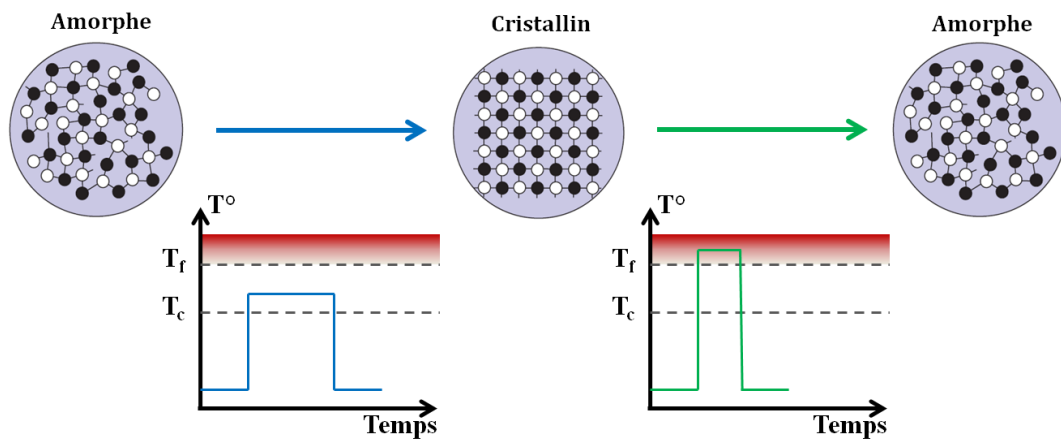


Figure 1. 5 : Principe de fonctionnement des mémoires à changement de phase

Nombreux sont les avantages des mémoires à changement de phase : des vitesses de fonctionnement inférieures à la centaine de nanosecondes [19], [20], une endurance supérieure à 10^8 cycles [21], [22] et une rétention de l'information à 85 °C pendant dix ans [23]. Par-dessus tout, il a été démontré qu'une cellule PCRAM peut être miniaturisée jusqu'au nœud 22 nm sans altération des performances mémoires [21], [23], [24].

rapidement et il est donc figé dans son état désordonné amorphe. La cellule mémoire est donc dans son état RESET hautement résistif.

Pour programmer la cellule dans son état SET, une impulsion électrique est appliquée entre les électrodes pendant un temps relativement long (de l'ordre de la centaine de nanosecondes) et avec une intensité permettant l'échauffement du matériau à changement de phase à des températures supérieures à sa température de cristallisation. Le matériau cristallise et il est figé dans son état SET faiblement résistif. Un autre mécanisme peut être mis en place pour cristalliser le matériau à changement de phase. Il consiste à appliquer une impulsion électrique intense permettant la liquéfaction du matériau (identique à celle utilisée pour programmer la cellule dans un état RESET) suivie d'un refroidissement très lent permettant ainsi la recristallisation du matériau. Ces phénomènes de cristallisation et d'amorphisation seront détaillés dans les sections suivantes. Bien que la phase cristalline soit plus stable que la phase amorphe, le processus de cristallisation est environ dix fois plus long que celui de la formation de la phase amorphe. C'est donc cette étape qui définira la vitesse de fonctionnement du dispositif.

A ce stade, il est important de comprendre les mécanismes de transition électronique permettant la cristallisation d'un matériau à changement de phase à partir d'une phase amorphe très résistive en appliquant une impulsion électrique de quelques Volts. En effet, au-delà du simple effet de transition de phase amorphe – cristal, les matériaux à changement de phase sont caractérisés par une transition électronique, ou « threshold switching » qui, pour une valeur critique $V_{\text{THRESHOLD}}$ ou V_{TH} , permet le passage d'un état faiblement conducteur OFF vers un état conducteur ON. Sans cette transition, les mémoires PCRAM ne seraient pas une technologie réalisable à cause des très fortes tensions (plusieurs dizaines voire centaines de Volts) qui seraient nécessaires pour obtenir les courants indispensables à la cristallisation. La figure 1.7 présente la caractéristique courant-tension typique d'un matériau à changement de phase. Pour un état initial amorphe résistif ou amorphe OFF, une augmentation de la tension conduit à une très faible augmentation du courant. Pour une certaine valeur critique V_{TH} , le matériau bascule en un état amorphe conducteur ou amorphe ON ; le courant augmente alors de façon très brusque. Il est important de souligner que la transition électronique ne correspond pas à la transition de phase amorphe – cristal. Cette transition est réversible si l'impulsion électrique est stoppée rapidement. Par contre, si l'impulsion est maintenue suffisamment, l'échauffement au sein du matériau actif dû à l'effet Joule induit le processus de cristallisation et le point mémoire bascule dans l'état SET. L'origine de cette transition électronique est largement débattue. Plusieurs chercheurs considèrent que cette transition est essentiellement due à un effet thermique et que le passage du courant dans la phase amorphe résulte de la création d'un filament conducteur [25]. Cependant Adler *et al.* considèrent la transition électronique comme un effet purement électronique et ils l'attribuent à une compétition entre un

mécanisme de génération de porteurs et un mécanisme de recombinaison de type Shockley-Read-Hall [26], [27].

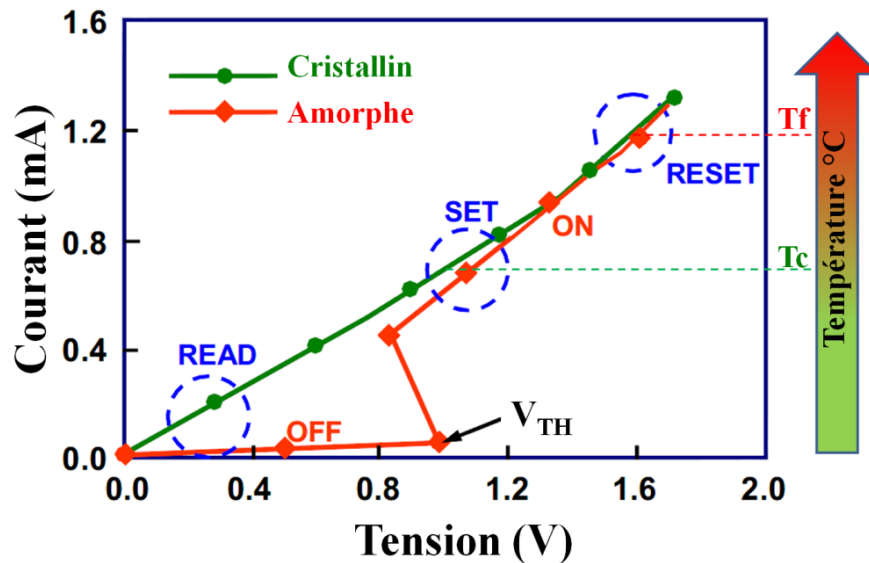


Figure 1. 7 : Caractéristique Courant – Tension typique d'un matériau à changement de phase

Pour lire l'information stockée dans la cellule, il suffit d'appliquer une tension de faible amplitude et de mesurer le courant. Si cette résistance est forte, le point est amorphe et la mémoire est à l'état RESET ; si la résistance est faible, le point est cristallin et la mémoire est à l'état SET. Cette lecture est d'autant plus facile que le contraste de résistivité entre la phase amorphe et la phase cristalline est grand (supérieur d'un facteur 10^2).

II.2- Transition de phase

II.2.1- Amorphisation

Comme nous l'avons déjà décrit, l'étape d'amorphisation consiste à liquéfier le matériau à changement de phase en le chauffant au-delà de sa température de fusion suivi d'une trempe thermique. Pour mieux comprendre la cinétique de cette transition de phase, un diagramme **TTT** - Temps-Température-Transformation pour un matériau à changement de phase est illustré à la figure 1.8 (a). La mobilité atomique et la force motrice thermodynamique de cristallisation correspondantes, sont présentées aux figures 1.8 (b) et (c). Comme le montre le diagramme TTT, pour des températures supérieures à la température de fusion (T_f), le matériau est dans un état liquide. La cristallisation ne peut se produire dans aucun cas à des températures supérieures à la température de fusion. La cristallisation se produit pour des températures comprises entre la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f). Néanmoins, la cristallisation n'est pas instantanée à des températures $T < T_f$. En effet, pour des températures légèrement inférieures à la température de fusion, malgré une mobilité atomique très élevée due à une faible viscosité, la force motrice de la cristallisation (figure 1.8 (c)) est très faible. Il en résulte

des vitesses de cristallisation extrêmement lentes. Ainsi, avec des vitesses de refroidissement très rapides de l'ordre de 10^{10} K/s, il est possible d'éviter ce processus de cristallisation. A des températures inférieures à la T_g , malgré une force motrice de cristallisation élevée, la mobilité atomique très faible empêche le réarrangement atomique de la structure. La cristallisation ne se produit pas et le matériau est figé dans un état amorphe. La vitesse de refroidissement de la phase liquide est donc primordiale pour l'amorphisation du matériau à changement de phase. Sur le diagramme TTT, les courbes orange représentent deux comportements différents en fonction des vitesses de refroidissement. Lorsque la vitesse de refroidissement est extrêmement rapide, la cristallisation est évitée et le matériau est dans son état amorphe tandis que pour une vitesse de refroidissement plus lente, le matériau cristallise.

N.B. pour des raisons pratiques, la température de transition vitreuse T_g (température en-dessous de laquelle la viscosité ne permet plus les réarrangements structuraux) est considérée égale à la température de cristallisation (T_c).

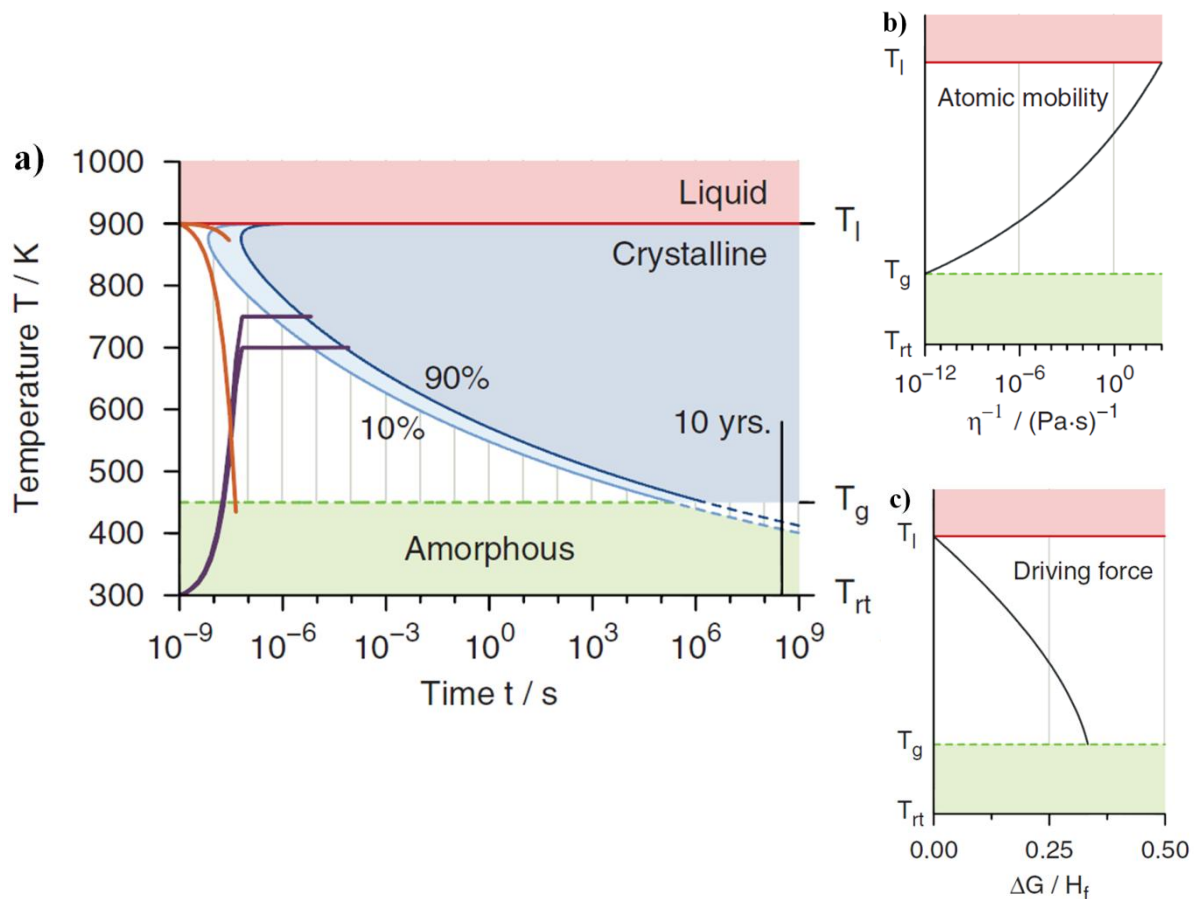


Figure 1. 8 : (a) Diagramme Temps – Température – Transformation (TTT) d'un matériau à changement de phase, (b) la variation de la mobilité atomique en fonction de la température, (c) la variation de la force motrice en fonction de la température [18]

II.2.2- Cristallisation

Le matériau à changement de phase chauffé suffisamment longtemps au-dessus de sa température de cristallisation cristallise rapidement (courbes violettes sur le diagramme TTT de la figure 1.8 (a). En fournissant une énergie suffisante, le système, initialement en phase amorphe thermodynamiquement instable, peut initialiser le processus qui le remet dans son état cristallin stable. Ce phénomène est schématisé à la figure 1.9. L'énergie d'activation représente la barrière d'énergie séparant le passage de la phase amorphe vers la phase cristalline. Etant donné que cette énergie n'est apportée que par des effets thermiques, l'énergie d'activation est intimement liée à la température de cristallisation du matériau [28]. Plus ces deux paramètres sont importants, plus la phase amorphe sera thermiquement stable.

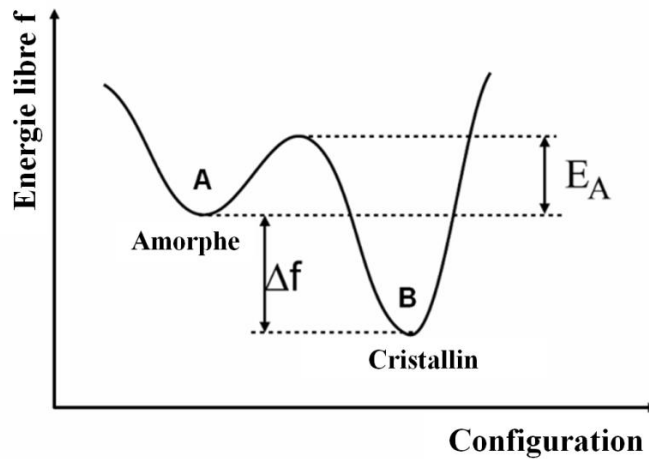


Figure 1. 9 : Variation de l'énergie libre f d'un système selon son état structural

La cristallisation repose sur deux mécanismes principaux, la nucléation et la croissance des germes cristallins. La nucléation de germes cristallins (ou l'apparition de nucléi), dans la phase amorphe peut se produire de deux façons différentes : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène. Dans le cas d'une réaction de nucléation homogène, la probabilité pour que la nucléation ait lieu à un endroit donné est identique dans tout le volume de la phase amorphe. Cependant, dans le cas d'une nucléation hétérogène, les interfaces en contact avec la phase amorphe et les impuretés présentes dans le volume de la phase amorphe constituent des sites préférentiels pour la nucléation. La figure 1.10 résume les principaux mécanismes responsables de la cristallisation du matériau à changement de phase. Il est couramment admis de classer les matériaux à changement de phase selon que leur cristallisation est dominée par la croissance ou par la nucléation, lors d'un recuit à haute température [29]. A titre d'exemple, la cristallisation du GeTe [30] et du Sb_xTe_y [31] est dominée par la croissance tandis que pour le $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST) [32], la nucléation domine. Pour une cristallisation dominée par la croissance, la cristallisation du volume amorphe se fait principalement par croissance de la phase cristalline depuis l'interface amorphe – cristal.

Cependant pour une cristallisation dominée par la nucléation, la cristallisation se fait préférentiellement par nucléation puis croissance des grains au milieu de la phase amorphe.

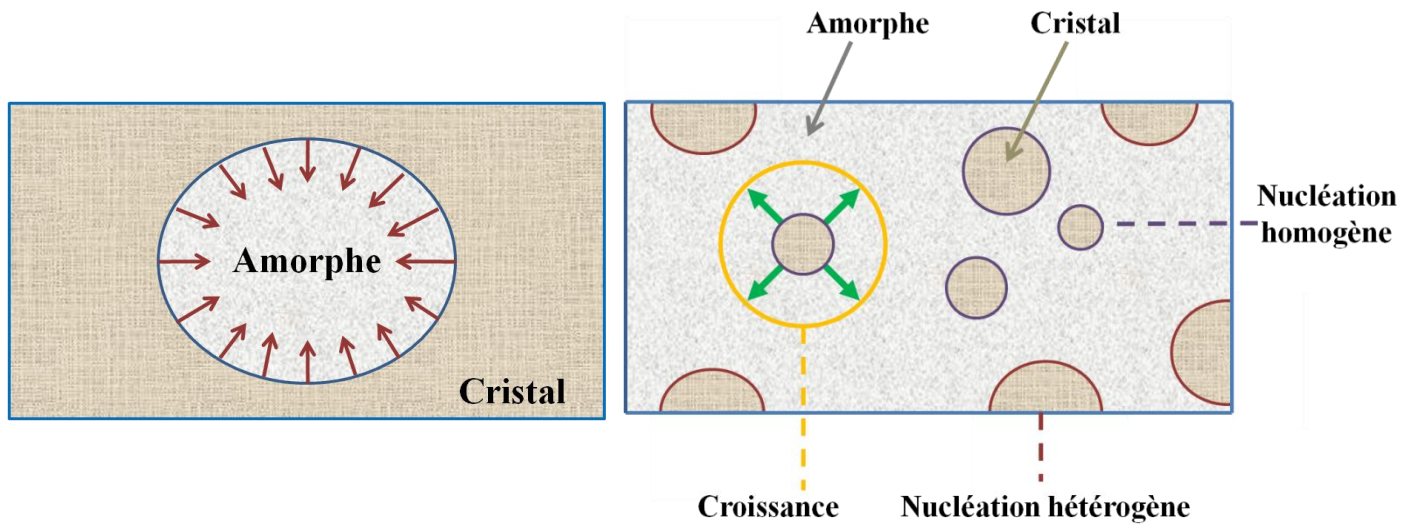


Figure 1. 10 : récapitulatif des différents mécanismes de cristallisation à l'œuvre au sein d'un matériau à changement de phase.

II.3- Les matériaux à changement de phase PCM (Phase Change Materials)

II.3.1- Les alliages PCM

La plupart des matériaux à changement de phase (PCM) appartiennent à la famille des chalcogénures, donc contiennent au moins un élément chalcogène de la colonne VI du tableau périodique comme le soufre (S), le sélénium (Se), et le tellure (Te). Les alliages à base d'antimoine comme le GeSb, GaSb et InSb ne font pas partie des chalcogénures mais restent des matériaux à changement de phase très prometteurs [33], [34].

La technologie des mémoires à changement de phase a connu un tournant majeur avec la découverte des alliages de la ligne pseudo – binaire GeTe-Sb₂Te₃ dans le diagramme Ge/Sb/Te (figure 1.11), qui présentent des temps de cristallisation rapides [35], [36]. Comparés aux premiers matériaux à changement de phase qui présentaient des vitesses de cristallisation de l'ordre des millisecondes [37] ; les composés appartenant à cette ligne pseudo – binaire présentent des vitesses de cristallisation beaucoup plus rapides, de l'ordre de quelques nanosecondes. Depuis, des dizaines d'alliages le long de cette ligne pseudo – binaire ont été étudiés comme par exemple Ge₁Sb₄Te₇, Ge₁Sb₂Te₄, Ge₂Te₂Te₅ [38]. Le matériau Ge₂Sb₂Te₅, connu sous le nom GST, est le matériau à changement de phase le plus étudié. Il a été très largement utilisé dans les disques optiques et a été repris pour la technologie PCRAM.

Pour répondre aux exigences d'une mémoire universelle, la recherche de matériaux à changement de phase présentant de meilleures propriétés est toujours un domaine riche et

actif. Des études sur le composé binaire GeTe [39] ont montré que ce dernier est un candidat plus adapté que le GST pour les applications mémoires dites « embarquées ». En effet le GeTe présente un contraste de résistivité plus large que celui du GST ainsi qu'une température de cristallisation plus élevée et donc une meilleure rétention. Le GeTe est ainsi un candidat prometteur pour les applications embarquées à haute température. Récemment, une étude sur les alliages de la ligne pseudo-binaire GeTe-Sb a été réalisée [40]. Ces composés ont montré une vitesse de cristallisation plus rapide que ceux de la ligne pseudo binaire GeTe-Sb₂Te₃, mais présentent malheureusement une stabilité thermique plus faible. Cependant, en enrichissant l'alliage Ge₂Sb₁Te₂ en germanium, une composition appelée « golden composition » a été obtenue. Elle présente une vitesse de cristallisation rapide, une température de cristallisation élevée et une meilleure stabilité thermique [41]. Le diagramme ternaire présenté dans la figure 1.11 résume les matériaux à changement de phase les plus étudiés.

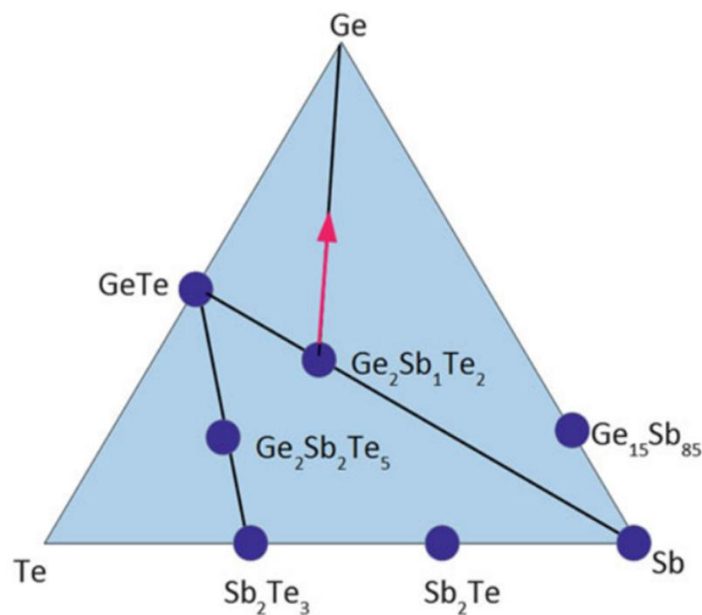


Figure 1. 11: Diagramme ternaire Ge-Sb-Te présentant les matériaux à changement de phase les plus populaires [42]. La flèche en rouge est ajoutée pour montrer un enrichissement de la composition Ge₂Sb₁Te₂ en germanium.

II.3.2- Les propriétés des matériaux à changement de phase

Les matériaux à changement de phase sont caractérisés par une grande différence de propriétés électriques et optiques entre leur phase amorphe et leur phase cristalline. Généralement, les métaux et les semi-conducteurs présentent une augmentation de la conductivité électrique après cristallisation. Cependant, très peu de matériaux présentent une différence aussi prononcée de propriétés optiques entre les deux phases. K. Shportko *et al.* [43] et plus récemment B. Huang & J. Robertson [44] expliquent la différence de

contraste optique entre la phase amorphe et la phase cristalline d'un matériau à changement de phase par la présence de liaisons résonnantes dans la phase cristalline. En effet, la présence de ce type de liaisons aboutit à une augmentation de la constante diélectrique de la phase cristalline, et donc à une polarisabilité électronique plus importante (indice de réfraction plus élevé). L'existence des liaisons résonnantes requiert un arrangement atomique dans lequel les orbitales p adjacentes sont alignées, comme illustré dans la figure 1.12. Or, cet alignement n'est pas possible dans la phase amorphe, celle-ci ne présente donc que des liaisons covalentes. L'absence des liaisons résonnantes dans la phase amorphe aboutit à la diminution de la constante diélectrique de cette phase ce qui explique la différence prononcée des propriétés optiques entre les deux phases. Le contraste optique est alors un résultat des propriétés uniques de la phase cristalline.

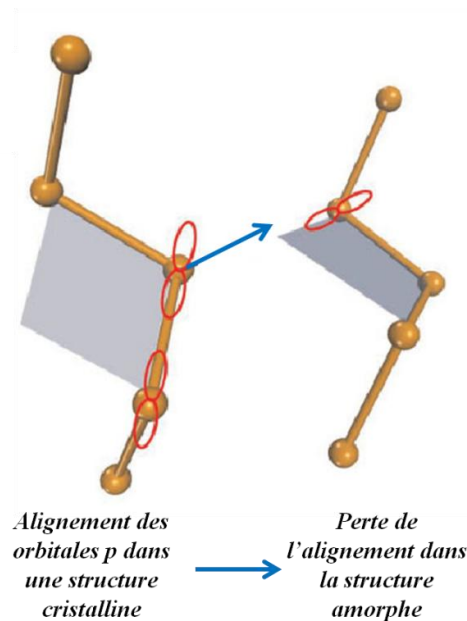


Figure 1. 12 : perte de l'alignement des orbitales p adjacentes en passant d'une structure cristalline à une structure amorphe d'un matériau à changement de phase [44]

Le caractère résonnant dépend de deux paramètres : le degré d'ionocité et la faculté d'hybridation des liaisons. Une faible ionocité et une faible hybridation sont indispensables pour la formation de liaisons résonnantes. Une forte hybridation implique des distorsions plus grandes, ce qui favorise des liaisons covalentes fortes, alors qu'un degré d'ionocité important réduit l'effet de résonance puisque la charge est attirée par l'ion. D. Lencer *et al.* [45] ont alors classé les matériaux, sur une carte, en fonction de ces deux paramètres. Ces paramètres peuvent être calculés facilement à partir de la composition chimique. Tous les matériaux à changement de phase se trouvent dans la zone à faible ionocité et faible hybridation confirmant le modèle des liaisons résonnantes. La carte obtenue (figure 1.13) permet ainsi d'identifier les matériaux susceptibles de présenter de bonnes propriétés de changement de phase. En s'appuyant sur cette carte, le matériau ternaire $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$,

largement étudié et utilisé dans les mémoires à changement de phase, n'est pas forcément le matériau idéal contrairement au composé binaire GeTe.

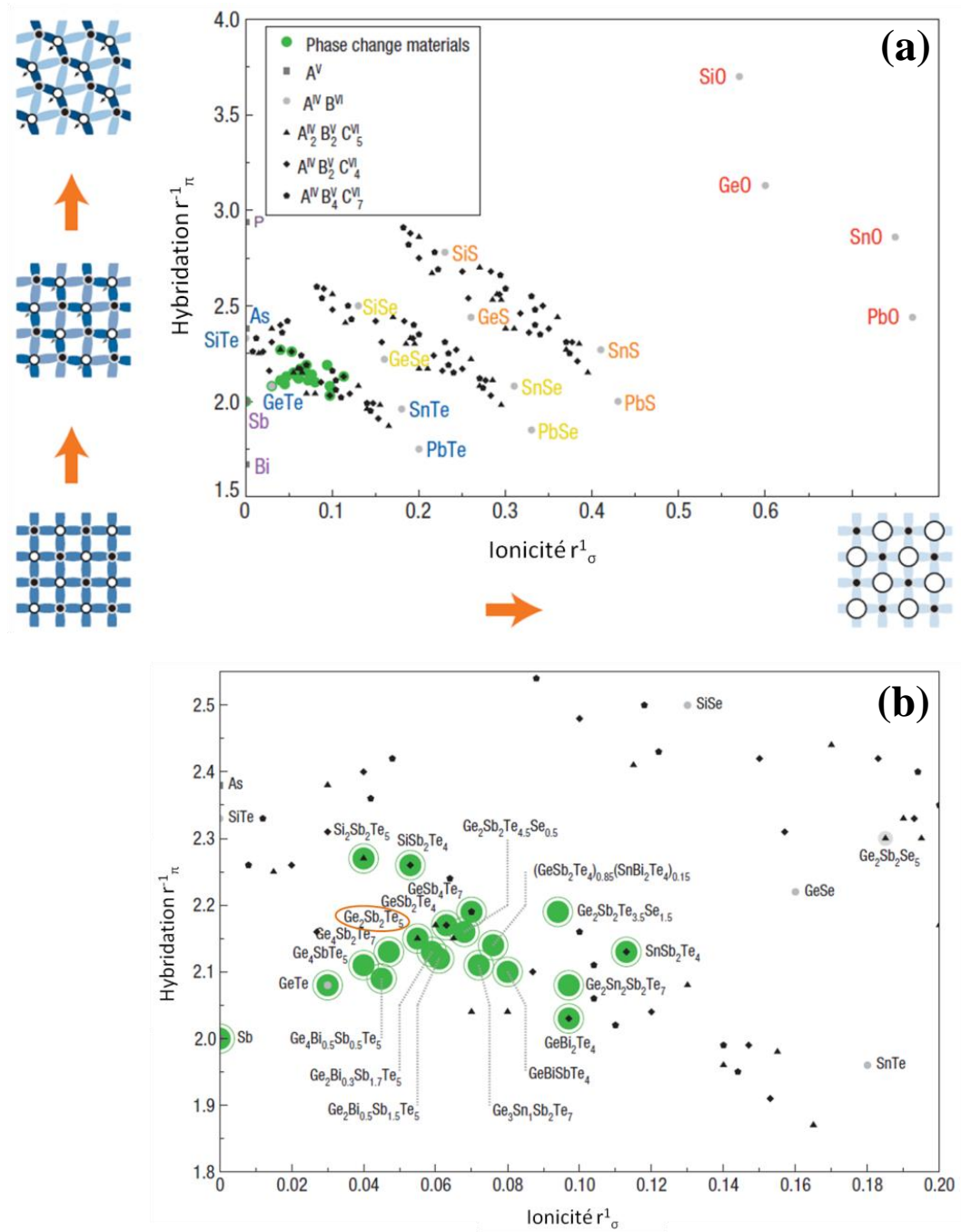


Figure 1. 13 : (a) Classement d'une variété de matériaux en fonction de l'ionicité et de l'hybridation. Ces matériaux sont soit des éléments du groupe V, soit des composés binaires formés d'éléments des groupes IV et VI ($A^{IV}B^{VI}$) soit des composés ternaires de différentes stœchiométries comme $A^{IV}_2B^{VI}_2C^{VI}_5$, $A^{IV}B^{VI}_2C^{VI}_4$, $A^{IV}B^{VI}_4C^{VI}_7$. Les oxydes, les sulfures, les sélénures et les tellurures apparaissent en bandes et sont référencés respectivement en rouge, orange, jaune et bleu, (b) un zoom sur la zone dans laquelle se trouvent les matériaux à changement de phase [45]

II.3.3- Choix des matériaux à changement de phase pour les applications PCRAM

Les matériaux à changement de phase sont le cœur de la technologie PCRAM et leurs propriétés définissent la performance et le succès de ces mémoires. Un matériau à changement de phase adéquat doit posséder simultanément un certain nombre de propriétés. Le tableau 1.1 résume les propriétés recherchées dans un matériau à changement de phase et leurs effets sur les fonctionnalités mémoires [46].

Propriété du matériau	Valeur désirée	Performance PCRAM
Température de fusion	Faible	Réduction des courants d'amorphisation I_{RESET}
Température de cristallisation	Relativement élevée	Amélioration de la rétention (stabilité de la phase amorphe)
Conductivité thermique	Faible	Réduction des courants de transition en améliorant le confinement de la chaleur
Energie d'activation (cristallisation)	Elevée	Amélioration du temps d'archivage (rétention)
Résistivité (cristalline)	Elevée	Réduction du I_{RESET} , endurance améliorée
Résistivité (amorphe)	Très élevée	Augmentation du ratio $R_{\text{am}}/R_{\text{cris}}$ pour une lecture plus claire, endurance améliorée
Vitesse de cristallisation	Elevée	Vitesse de fonctionnement élevée
Transition électronique (Treshold switching)	Dépend de la taille des cellules	Dans des cellules de faibles dimensions et afin d'éviter des transitions lors des impulsions faibles de lecture, un V_{TH} plus élevé serait nécessaire
Stabilité Chimique	Elevée	Endurance améliorée en absence de ségrégation de phases
Densité	Variation de volume faible entre les deux phases	Endurance améliorée

Tableau 1. 1 : propriétés désirées d'un matériau à changement de phase et leurs effets sur les fonctionnalités mémoires

La fiabilité des mémoires PCRAM dépend de deux paramètres : la rétention et l'endurance [46]. La rétention des PCRAM est définie par la capacité à conserver le matériau dans son état amorphe pendant des années à des températures relativement élevées. En effet, la phase amorphe n'est pas un état thermodynamiquement stable, contrairement à la phase cristalline, et a tendance à cristalliser spontanément. Pour une rétention améliorée, une température de cristallisation nettement plus importante que la température de

fonctionnement de la cellule mémoire ainsi qu'une énergie d'activation élevée sont nécessaires. L'endurance est définie par le nombre de cycles de programmation possibles avant la détérioration des propriétés du matériau. Une faible endurance est due soit à une ségrégation de phase après plusieurs cycles d'effacement et d'écriture ou bien, à la formation de trous ou « voids » entre l'électrode supérieure et le matériau à changement de phase. La formation de ces trous est due au changement de la densité massique entre l'état amorphe et l'état cristallin qui est de l'ordre de 5% [47]. Pour une meilleure endurance, une stabilité chimique du matériau à changement de phase ainsi qu'une faible variation de la densité entre les deux phases sont nécessaires.

Souvent, les propriétés exigées pour un matériau à changement de phase sont en contradiction avec d'autres propriétés du matériau. A titre d'exemple, une bonne stabilité de la phase amorphe est toujours au détriment d'une vitesse de cristallisation plus lente. Il paraît donc difficile de trouver un matériau à changement de phase qui présente simultanément toutes les propriétés requises pour un fonctionnement optimal d'une cellule PCRAM. Il s'avère donc nécessaire d'optimiser les matériaux à changement de phase en fonction de l'application visée. Dans les applications où les exigences sont modestes tels que des températures de fonctionnement de l'ordre de 80° C, une endurance de 10^7 cycles et une vitesse de programmation de l'ordre de la centaine de nanosecondes [48], le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) est le matériau adapté. Cependant pour des applications qui requièrent une endurance supérieure à 10^8 cycles, une rétention pendant dix ans à des températures supérieures à 150°C (applications automobiles/embarquées), le GST n'est pas le matériau idéal. Le composé GeTe ou bien le composé GeSbTe enrichi en Ge, qui présentent des températures de cristallisation plus élevées et une meilleure stabilité de la phase amorphe, sont mieux adaptés pour ce type d'applications [42].

II.3.4- Le dopage des matériaux à changement de phase

Dans le but d'améliorer les propriétés des PCM, plusieurs travaux de recherche se sont focalisés sur le dopage de ces alliages. De nombreux dopants ont été testés comme l'azote, le carbone, l'oxygène, le silicium, l'indium, le tungstène etc. Le tableau 1.2 résume les effets de quelques dopants sur les propriétés des matériaux GeTe et GST. Le dopage carbone et azote nous intéressent plus particulièrement sachant que l'on s'attend à retrouver ces éléments dans les couches déposées par le procédé de dépôt développé dans le cadre de ce travail. En effet, les précurseurs organométalliques mis à notre disposition renferment du carbone et de l'azote (précurseur de Ge et de Sb) dans leurs molécules chimiques. Ainsi, lors de la dissociation des précurseurs dans le plasma de dépôt, ces éléments peuvent s'incorporer facilement dans les couches déposées. Le dopage carbone et azote semble avoir un effet bénéfique sur les propriétés des matériaux GeTe et GST. Ceci implique que leur présence dans des concentrations contrôlées n'est pas gênante. Au contraire elle pourrait même améliorer les propriétés des couches déposées.

Dopant	PCM	Effet sur les propriétés du PCM	Références
Azote (N)	N-GeTe	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Augmentation de la température de cristallisation ▪ Amélioration de la rétention en améliorant la stabilité de la phase amorphe par formation de liaisons Ge – N 	[49], [50]
	N-GST	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Augmentation de la température de cristallisation ▪ Diminution de la vitesse de cristallisation en retardant la nucléation ▪ Augmente la résistivité électrique des couches ▪ Réduit le risque de la cristallisation spontanée 	[51], [52]
Carbone (C)	C- GeTe	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Amélioration de la rétention en améliorant la stabilité de la phase amorphe et par augmentation de l'énergie d'activation 	[28], [48], [53]–[55]
	C- GST	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Augmentation de la température de cristallisation ▪ Réduction des courants d'amorphisation ▪ Diminution de la vitesse de cristallisation 	
Oxygène	O-GST	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Réduction des courants d'amorphisation ▪ Faible amélioration de la rétention 	[56]
Silicium	Si-GST	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Augmentation de la température de cristallisation ▪ Augmentation de la résistivité des phases ▪ Augmentation de la dureté des couches 	[57]
Indium	In-GST	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Réduit la température de cristallisation ▪ Augmente la vitesse de cristallisation 	[58]
Tungstène	W-GeTe	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Augmentation des vitesses de cristallisation ▪ Augmentation de la température de cristallisation, de l'énergie d'activation et de la rétention ▪ Réduction du contraste électrique entre les deux phases 	[59]

Tableau 1. 2 : Effet de différents éléments dopants sur les propriétés des matériaux à changement de phase GST et GeTe

II.3.5- Quelques propriétés des composés binaire GeTe et ternaire $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)

Dans le cadre de ce travail, nous allons nous intéresser principalement au dépôt du composé binaire GeTe et du composé ternaire $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) par voie PE-MOCVD. Nous allons donc lister dans cette partie quelques propriétés de ces deux matériaux.

II.3.5.1- Composé binaire GeTe

Le composé binaire GeTe est un des premiers matériaux à changement de phase qui a présenté des vitesses de cristallisation rapide avec des temps inférieurs à 30 ns [35]. Il présente une température de fusion relativement élevée, autour de 725°C [35], et une température de cristallisation autour de 180°C [60], [61]. Quand il est chauffé au-dessus de sa température de cristallisation, le GeTe cristallise en structure rhomboédrique distordue. Un passage à une structure cubique métastable se produit lorsque le matériau est chauffé entre 350 et 400 °C. Le GeTe présente un contraste de résistivité plus large que celui du GST et une très bonne rétention (101 °C pendant 10 ans) [49]. Le GeTe est un candidat prometteur pour les applications dites « embarquées » à haute température.

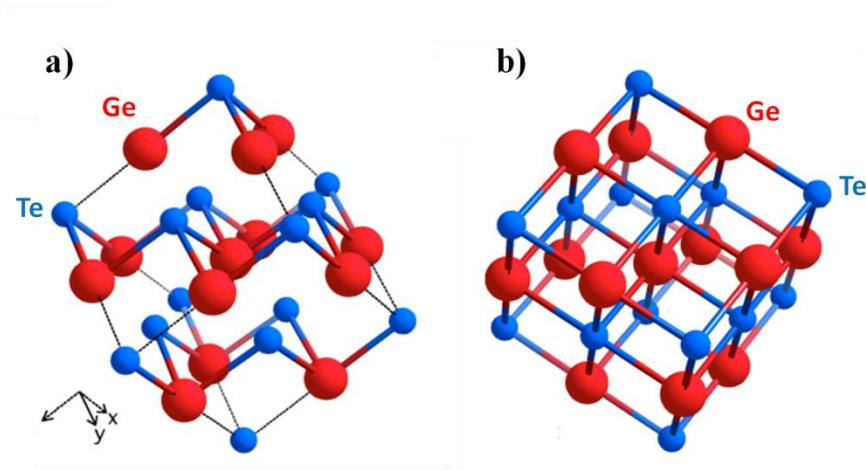


Figure 1. 14 : Structure cristalline d'un matériau GeTe a) rhomboédrique pour des températures < 350 °C b) cubique métastable pour des températures > 350 °C. La transition rhombo-cubique est réversible avec la température.

II.3.5.2- Composé ternaire $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)

L'alliage ternaire $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ a été largement utilisé dans les disques optiques et a été ré-employé pour les mémoires à changement de phase pour sa vitesse de cristallisation rapide, son large contraste optique et électrique entre ses deux phases, et la stabilité relative de sa phase amorphe assurant une bonne rétention. Le GST existe sous deux formes cristallines. Chauffé au-dessus de sa température de cristallisation ($T_c = 150$ °C), il présente une première transition d'une phase amorphe vers un système cristallin cubique face centrée (cfc). Les atomes de Te constitue le réseau cfc, tandis que les atomes d'antimoine, de germanium alternent avec des lacunes l'occupation des sites octaédriques [62], [63]. Le

composé GST renferme jusqu'à 20 % de lacunes par sous-réseau dans sa structure cristalline cfc. Cette structure est cependant métastable. La phase cristalline stable d'un GST est un système hexagonal compact (hcp). La transition cfc \rightarrow hcp est observée en chauffant le matériau au-dessus de 300 °C. Le GST présente une température de fusion élevée de l'ordre de 660 °C [64].

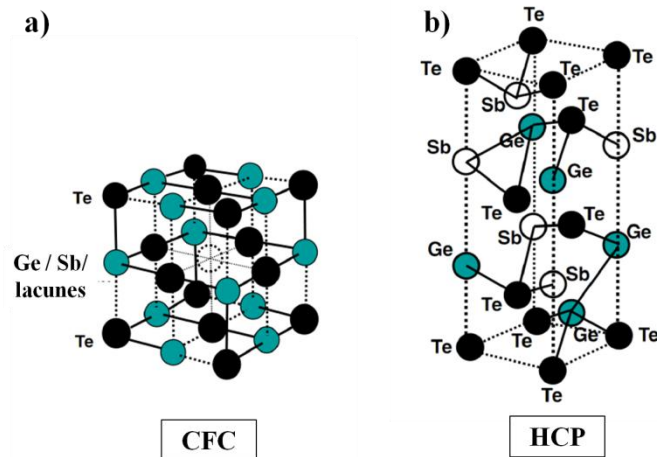


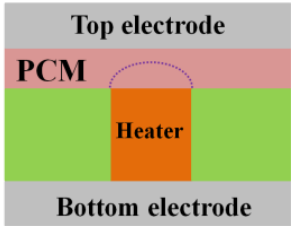
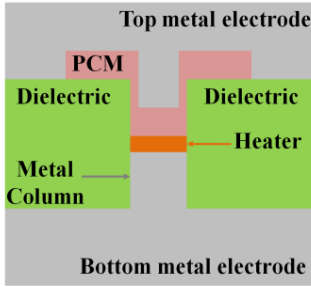
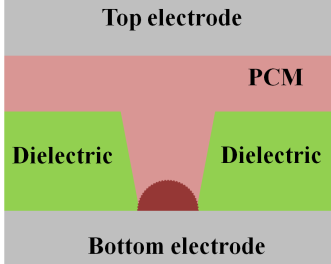
Figure 1. 15 : Structure cristalline d'un matériau GST a) Cubique face centrée pour des températures < 150 °C b) hexagonal compact pour des températures > 300 °C [65]. Une fois la phase hexagonale formée, celle-ci reste stable jusqu'à température ambiante.

II.4 - Limitations des mémoires à changement de phase

Un des principaux facteurs limitant le développement des mémoires à changement de phase est leur miniaturisation au-delà du nœud technologique 22nm à partir de laquelle la consommation en énergie lors de l'étape d'amorphisation devient trop importante (I_{RESET}). En effet, pour assurer les courants d'amorphisation importants, les dispositifs PCRAM sont associés nécessairement à un sélecteur de haute performance qui est soit un MOSFET [23], soit un transistor à jonction bipolaire [66], soit une diode [67], dont la taille est beaucoup plus importante que le point mémoire PCM. La miniaturisation des PCRAM est donc dépendante de la réduction de la taille des sélecteurs, ce qui n'est pas possible sans la réduction des courants d'amorphisation.

Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour la réduction de ces courants. Une solution serait d'utiliser un matériau présentant une température de fusion plus faible. Le défi est donc de trouver un matériau à changement de phase qui présente simultanément une faible température de fusion et une température de cristallisation relativement élevée pour assurer une bonne rétention. Une autre solution envisagée consiste à insérer entre le matériau à changement de phase et le heater, une couche mince d'un matériau qui présente une très faible conductivité thermique. Ceci permet ainsi de réduire la dissipation de chaleur vers l'électrode inférieure, d'où une augmentation de l'efficacité de chauffage au sein du PCM et une réduction de l'intensité des courants utilisés [68], [69]. En effet, toute

architecture de cellule PCRAM qui aboutit à l'amélioration de l'efficacité du chauffage dans le volume programmable ou une réduction du volume programmable en soi permet la réduction des courants d'amorphisation. Les différentes architectures qui ont été développées consistent soit : à réduire la taille de la cellule, à réduire la surface des contacts métalliques avec le matériau à changement de phase, à améliorer l'isolation thermique du volume programmable, à augmenter la résistivité de la phase cristalline (par dopage) du PCM, ou à une combinaison de ces paramètres. Le tableau 1.3 présente les différentes architectures proposées dans le but de réduire les courants d'amorphisation.

Référence	Structure	Nœud technologique (nm)	I_{RESET} (μA)	Schéma de la structure
[70]	Champignon « mushroom »	ND	1000	
[71]	Anneau « ring »	90	600	
[72]	Elevated confined (e-PCM)	ND	350	
[73]	Confinée « via »	45	260	

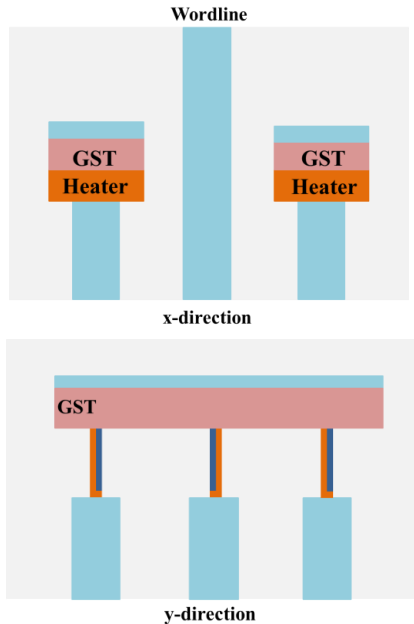
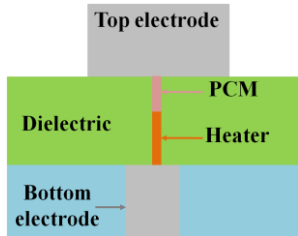
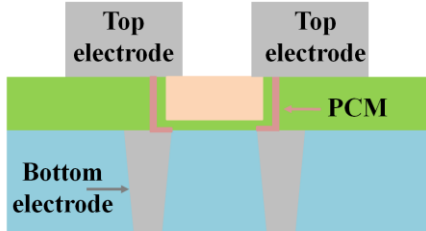
[22]	μ -trench « wall »	45	200	
[74] [75], [76]	Confinée « dash type »	< 20	160 < 100	
[77]	Confinée « side wall »	< 20	<100	

Tableau 1. 3 : Représentation des principales architectures de cellules PCRAM présentes dans la littérature avec l'ordre de grandeur du courant d'amorphisation type correspondant.

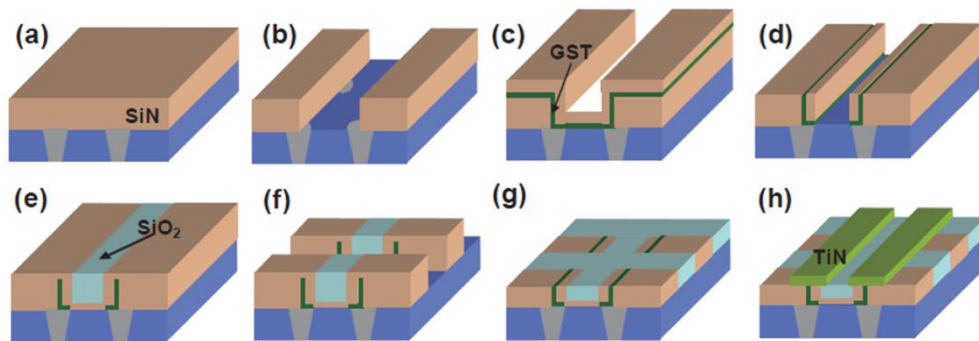
L'effet de confinement du matériau à changement de phase n'est pas limité à la réduction des courants d'amorphisation. Des études récentes ont montré aussi une amélioration de l'endurance par confinement du matériau à changement de phase [78], [79].

Plusieurs groupes de recherche proposent aussi de remplacer les couches de PCM par des nanofils de PCM [80]–[83], afin de réduire les intensités de courants d'amorphisation et pour une meilleure densité. Cependant cette solution est limitée par les difficultés d'intégration des nanofils dans des dispositifs.

III- Etat de l'art sur les principaux procédés de dépôt des matériaux à changement de phase

III.1- Dépôt par voie physique (PVD)

Le dépôt PVD (Physical Vapor Deposition) est le procédé le plus utilisé pour les dépôts de couches minces de matériaux à changement de phase. Il est largement utilisé pour sa fiabilité, ses vitesses de dépôt rapides et sa capacité d'élaborer des couches avec des compositions variées. Cependant les couches déposées par PVD ne présentent pas un bon recouvrement quand le substrat n'est pas plan. Ce procédé de dépôt est alors mal adapté pour le confinement des matériaux à changement de phase dans des structures à fort facteur de forme. Néanmoins, S.L. Cho *et al.* du groupe Samsung Electronics [84] et S.C. Lai *et al.* de l'équipe de recherche commune IBM/Macronix [77] ont rapporté des travaux sur le confinement des matériaux à changement de phase par PVD. Le procédé de dépôt développé par S.L. Cho *et al.* consiste à alterner *in situ* une séquence dépôt / gravure / dépôt et permet alors le remplissage de *vias* de 50 nm avec un facteur de forme supérieur à 2. Récemment, S.C. Lai *et al.* ont développé un procédé d'intégration permettant le confinement du matériau à changement de phase à partir d'un dépôt PVD. Ce procédé consiste à déposer, par PVD, une couche mince de matériau à changement de phase dans des tranchées à faible facteur de forme, suivi d'un dépôt conforme d'une couche mince de SiN. Ensuite, une étape de gravure est réalisée afin d'éliminer le SiN et le matériau à changement de phase en surface et au fond de la tranchée. Seul le PCM déposé sur les murs des tranchées est conservé. Enfin, des étapes d'isolation et le dépôt de l'électrode supérieure sont réalisés. Le procédé est illustré dans la figure 1.16.



Malgré les résultats encourageants concernant la réduction des courants d'effacement

I_{RESET} et l'endurance du dispositif obtenu, ce procédé nécessite de nombreuses étapes technologiques dans le flux d'intégration ainsi qu'une maîtrise parfaite de chacune de ces étapes. La fabrication des dispositifs est donc coûteuse et relativement compliquée.

III.2- Dépôt par voie chimique (CVD et ALD)

Le développement d'un procédé de dépôt capable de déposer les matériaux à changement de phase de façon conforme est donc indispensable pour le confinement dans des structures à fort facteur de forme. Les dépôts chimiques en phase vapeur CVD (pour **C**hemical **V**apor **D**eposition) et les dépôts par couche atomique ALD (pour **A**tomic **L**ayer **D**eposition), généralement connus dans l'industrie de la microélectronique pour leur conformité, sont donc de bons candidats.

III.2.1- Dépôt par CVD

Plusieurs groupes ont étudié le dépôt de matériaux à changement de phase par MOCVD thermique. Ran-Young Kim *et al.* [85] ont démontré en 2006 le dépôt du matériau ternaire GeSbTe avec une stœchiométrie proche de 2:2:6 puis, en 2008, le dépôt du matériau binaire $\text{Ge}_{(1-x)}\text{Te}_x$ [86] par CVD à partir de précurseurs organométalliques (MOCVD). Ils ont réussi le remplissage, avec du matériau à changement de phase, de via de 120 nm et avec un facteur de forme de 1,6 [85]. Par contre, les dépôts ont été réalisés à des températures élevées, largement supérieures aux températures de cristallisation du GST et du GeTe ; ce qui a pour conséquence le dépôt d'un matériau polycristallin. Le dépôt étant alors granuleux, le remplissage du via n'est pas dense et présente des vides ou cavités. L'utilisation d'un filament chaud (Hot-Wire) dans un procédé MOCVD a permis la réduction de la température du substrat et a abouti à la diminution de la rugosité des couches GST et GeTe déposées [87]–[89]. Cependant, malgré le rôle du filament chauffant dans la dissociation des précurseurs, les températures de dépôt restent supérieures aux températures de cristallisation. Ainsi, les matériaux à changement de phase sont déposés dans leur état cristallin ce qui limite la conformité du procédé.

Un des obstacles majeurs de la MOCVD thermique est la température élevée du substrat nécessaire à la dissociation des précurseurs. Les matériaux élaborés sont cristallins et présentent une forte rugosité, ce qui rend difficile le remplissage de structures confinées avec un fort facteur de forme. Philip S. Chen et son groupe de recherche chez ATMI ont testé plus d'une dizaine de précurseurs organométalliques de germanium et quelques précurseurs de tellure pour sélectionner des précurseurs pouvant se décomposer à plus basse température [90], [91]. Leur travaux ont abouti au dépôt par MOCVD thermique, de films de GST et GeTe amorphes et homogènes, ainsi qu'au remplissage de structures confinées ayant de forts facteur de forme allant jusqu'à 5 [92]–[94]. Cependant les couches obtenues comportent une forte proportion d'impuretés de carbone, d'azote et d'oxygène.

Le contrôle de la stœchiométrie des couches déposées est une autre limitation dans les procédés MOCVD. Par exemple, dans les travaux de R. Y. Kim *et al.*, le germanium n'est

pas facilement incorporé dans les couches de GeSbTe [85]. En introduisant simultanément les précurseurs de Ge, Te et de Sb, des couches de Sb₂Te₃ ont été obtenues. L'incorporation du Ge dépend alors des paramètres de dépôt choisis.

Aussi, Longo *et al.* ont mis en valeur la nécessité d'un pré-dépôt dans leur procédé MOCVD thermique afin d'amorcer la croissance de couches sur toute la surface du substrat [95]. Ils ont aussi montré l'influence de la nature du substrat utilisé sur la croissance des films.

Enfin, Choi *et al.* [96] ont développé un procédé de MOCVD cyclique assisté plasma, permettant de déposer des films du composé stœchiométrique Ge₂Sb₂Te₅, denses et homogènes avec de faibles pourcentages de contaminants organiques. Les températures de dépôts ont été réduites à des valeurs relativement faibles (180 - 290°C) comparées à celles utilisées en MOCVD thermique. Cependant, ce procédé s'apparente plus à de l'ALD puisque le dépôt a été réalisé par injection séquentielle des précurseurs suivant la séquence suivante : $[Pulse\ Sb - Plasma\ Ar + H_2 / pulse\ Te - Plasma\ Ar + H_2 / (pulses\ Ge - Plasma\ Ar + H_2)_n / pulse\ Te - Plasma\ Ar + H_2]$. Toutefois, les auteurs ont observé une croissance préférentielle du GST en fonction du substrat utilisé. La nucléation du GST serait fortement retardée sur les substrats couverts de SiO₂, Si₃N₄ et ZrO₂ comparés à des substrats avec TiN et TiO₂ et aucun dépôt n'a été observé sur un substrat avec HfO₂ [97], [98]. De plus, ce procédé de dépôt présente des vitesses de dépôt très faibles de l'ordre de 0,73 nm/cycle et un contrôle de stœchiométrie assez difficile [96]. Ce sont des facteurs limitant pour l'intégration du matériau à changement de phase dans des dispositifs mémoires.

Pour résumer, les principales difficultés limitant l'utilisation des procédés MOCVD développés jusqu'à présent pour le dépôt des matériaux à changement de phase dans des structures confinées sont les suivantes :

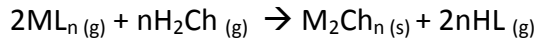
- ✓ la rugosité des couches déposées due aux températures de dépôts élevées ;
- ✓ l'influence de la nature du substrat sur la croissance des films ;
- ✓ le contrôle difficile de la stœchiométrie des couches ;
- ✓ le taux de contaminants dans les films déposés ;
- ✓ les vitesses de dépôt relativement lentes.

III.2.2 – Dépôt par ALD

Pour une excellente conformité, un contrôle précis des épaisseurs et une composition uniforme, l'ALD est la technique la plus adaptée. Plusieurs groupes ont développé des procédés ALD pour le confinement des matériaux à changement de phase dans des structures à fort facteur de forme [99]–[101]. Toutefois, le choix des précurseurs reste le point critique dans le développement de ces procédés ALD. En effet, en plus d'être volatils, les précurseurs choisis doivent être thermiquement stables pour ne pas se décomposer au cours du dépôt en surface du substrat tout en étant très réactifs entre eux pour que les réactions de surface et l'élimination des ligands se produisent. Ainsi, la

principale limitation des procédés ALD pour les applications PCRAM est le nombre limité de précurseurs réunissant toutes ces propriétés.

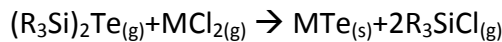
Pour le dépôt de chalcogénures, les précurseurs idéaux sont les hydrures qui sont des molécules simples et très volatiles. De plus, les ligands peuvent être facilement éliminés par réaction de protonation [102] selon l'équation chimique suivante :



Avec [M= ion métallique de charge +n; L = ligand de charge -1 ; Ch = chalcogène (S, Se, Te). Néanmoins, les précurseurs H₂Se et H₂Te étant très toxiques, leur utilisation nécessite donc des mesures de sécurité très élevées ce qui limite leur introduction dans les procédés ALD.

Les précurseurs organométalliques, largement utilisés dans les procédés MOCVD, présentent une réactivité entre eux trop faible et ne sont donc pas adaptés pour les procédés d'ALD thermique. L'ajout d'une assistance plasma permet le dépôt de couches de PCM à partir de ces précurseurs mais le procédé est à la limite entre l'ALD et la CVD.

Pore *et al.* ont développé un procédé ALD se basant sur des composés alkylsilanes de tellure de formule chimique (R₃Si)₂Te comme précurseurs de tellure. Ces composés très volatils et très stables réagissent facilement avec de nombreux halogénures comme le SbCl₃ et le GeCl₂.C₄H₈O₂ pour former les composés GeTe et Sb₂Te₃ [103]–[105]. La réaction mise en jeu est la suivante :



Le matériau Ge_xSb_yTe_z est obtenu en combinant les cycles des composés binaires GeTe et Sb₂Te₃. Pour contrôler la composition du composé ternaire, le ratio de cycles binaires est modifié. Généralement en ALD, la couche déposée correspond à la stœchiométrie de la phase stable. Cependant, les phases stables de GeSbTe peuvent exister pour différentes stœchiométries (Ge₁Sb₂Te₄, Ge₂Sb₂Te₅, Ge₃Sb₂Te₆, etc.). Il n'existe donc pas de force motrice vers une stœchiométrie particulière ce qui rend difficile le contrôle de la composition du composé ternaire. Les dépôts sont réalisés à des températures relativement faibles (<100 °C) permettant le dépôt des couches de GeTe et de GST amorphes ce qui facilite le remplissage de structures à fort facteur de forme. Malgré des résultats très prometteurs en termes de conformité, le précurseur de germanium sélectionné présente tout de même plusieurs inconvénients : une faible volatilité, la contamination des couches déposées par le chlore et une vitesse de dépôt qui chute en augmentant la température. Pour s'affranchir de ces inconvénients et optimiser le procédé ALD, Eom *et al.* [106], [107] ont proposé de remplacer les précurseurs de Ge et Sb à base de chlorure par des précurseurs de Ge et Sb à base d'alcoxydes. Le précurseur de germanium est beaucoup plus volatil mais présente une faible affinité chimique avec les couches déposées. Ainsi, l'incorporation de Ge dans les couches GeTe et Ge_xSb_yTe_z est limitée. Une adsorption chimique est observée pour les molécules de Te et Sb tandis qu'une adsorption physique est obtenue pour les molécules de Ge. Avec des temps de purge longs, les molécules de germanium ont alors tendance à désorber de la

surface.

Au final, en plus de la complexité de trouver des précurseurs adaptés, les vitesses de dépôt extrêmement faibles ($< 1\text{\AA}^\circ/\text{cycle}$) font de l'ALD un outil assez mal adapté pour les applications où des épaisseurs de plusieurs dizaines de nanomètres sont visées.

D'autres procédés de dépôt ont été développés pour le dépôt de PCM tel que les dépôts électrochimiques [108] ou les dépôts en phase liquide [109] mais ces procédés restent malgré tout difficiles à intégrer aux lignes de production de la microélectronique.

IV- Conclusion

Ces dernières années, de nouveaux concepts de mémoires non volatiles ont été développés afin de dépasser les limitations physiques et technologiques de miniaturisation des mémoires Flash. Parmi ces technologies émergentes, figurent en tête les mémoires à changement de phase PCRAM. Le principe de fonctionnement des PCRAM est basé sur un passage rapide et réversible entre la phase amorphe hautement résistive et la phase cristalline faiblement résistive d'un matériau appartenant à la famille des chalcogénures. Les PCRAM présentent de nombreux avantages tels que des vitesses de programmation rapides, une rétention de l'information pendant une dizaine d'année à haute température, des capacités de miniaturisation importante, et une bonne endurance. Les PCRAM sont alors un candidat très prometteur pour le remplacement des mémoires Flash à partir du nœud technologique 22nm. Néanmoins, les forts courants d'effacement (ou d'amorphisation) limitent le développement de cette technologie. Une des solutions envisagées pour réduire ces courants consiste à confiner le matériau à changement de phase dans de petites structures dites « confinées ».

De nombreux groupes ont essayé de développer des procédés de dépôt qui permettent le remplissage de petites cavités avec des matériaux PCM. Cependant, les procédés développés se confrontent à de nombreux obstacles. Les procédés PVD sont limités à des structures à faible facteur de forme et engendrent souvent des étapes d'intégration complexes. Les procédés de CVD thermique nécessitant de hautes températures pour permettre la dissociation des précurseurs, ne permettent alors que des dépôts cristallins et donc rugueux. De plus, les couches sont fortement contaminées en carbone, azote et oxygène présents dans les précurseurs organométalliques. Malgré la conformité des procédés ALD, ceux-ci sont limités par des vitesses de dépôt très lentes, un choix limité de précurseurs et une faible capacité à varier la stœchiométrie des couches. C'est pourquoi il est nécessaire de développer un procédé de dépôt permettant une bonne conformité, un bon contrôle de la stœchiométrie et de la composition chimique des couches, ainsi que des vitesses de dépôt adaptées à des applications industrielles. Pour atteindre ces objectifs, nous proposons dans ce travail de thèse, ***un procédé MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) à injection liquide pulsée assisté plasma (PE-MOCVD)*** pour le dépôt de matériaux PCM à base de Ge, Sb et Te. L'assistance plasma permet la

réduction de la température du substrat à des températures inférieures à la température de cristallisation ce qui permet le dépôt de couches de PCM amorphes et améliore donc la conformité du procédé. Le système à injection liquide pulsée permet de contrôler la quantité de précurseurs introduit dans la phase plasma permettant ainsi un contrôle de la composition des couches.

Chapitre 2 : Procédé d'élaboration et méthodes de caractérisation des couches minces de matériaux à changement de phase

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description du procédé de dépôt que nous avons utilisé pour le dépôt de couches minces de matériaux à changement de phase (GeTe et GST) : la PE-MOCVD à injection liquide pulsée. Ensuite, nous allons présenter le réacteur mis en œuvre (l'AltaCVD200) ainsi que les techniques employées pour la caractérisation de la phase plasma et des couches déposées. Les méthodes utilisées pour la détermination de la température de cristallisation des couches sont également décrites.

I- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

I.1- Généralités

Le dépôt chimique en phase vapeur (**CVD** pour « *Chemical Vapor Deposition* ») est un procédé durant lequel des vapeurs de précurseurs sont transportées en phase gazeuse jusqu'à la surface d'un substrat où elles se décomposent pour donner un film solide et des sous-produits volatils [110], [111]. Les précurseurs utilisés sont soit des molécules inorganiques soit des molécules organométalliques (on parle alors de dépôt **MOCVD** pour *Metal Organic CVD*). Un gaz inerte (N_2 , Ar ou He) est souvent utilisé pour améliorer le transport des précurseurs dans la chambre de dépôt. Cependant, des gaz réactifs comme l'hydrogène ou l'oxygène peuvent aussi être introduits dans la chambre de dépôt et participent alors aux réactions de dissociation des précurseurs. Ce procédé de dépôt est largement utilisé dans l'industrie de la microélectronique. Il permet de déposer différents types de matériaux sur des substrats conducteurs ou isolants. Pour les dépôts CVD « classiques », la température élevée du substrat (plusieurs centaines °C) fournit l'énergie d'activation nécessaire pour amorcer les réactions chimiques : on parle alors de CVD « thermique ». Toutefois, il est possible d'activer ces réactions par des méthodes physiques couplées, en utilisant un plasma (**PECVD** pour *Plasma Enhanced CVD*) ou un laser (**LECVD** pour *Laser Excited CVD*). Ceci permet ainsi de réduire les températures de dépôt. Dans ce travail, un procédé PE-MOCVD à injection liquide pulsée a été utilisé pour le dépôt de couches minces de chalcogénures.

I.2- L'assistance Plasma

Nous allons décrire dans cette partie les notions de base de la technique CVD assistée plasma appelée **PECVD** (**P**lasma **E**nhanced **C**hemical **V**apor **D**eposition). Une description des plasmas rencontrés dans ce type d'application est tout d'abord présentée. Ensuite, nous présenterons le principe et les paramètres clés d'un procédé PECVD.

1.2.1- Définition d'un plasma

Le plasma, considéré comme quatrième état de la matière, est un gaz partiellement ou totalement ionisé, macroscopiquement neutre. Il est constitué de particules chargées (cations, anions, électrons) et d'espèces neutres (molécules, radicaux, atomes) caractérisées par un comportement collectif [112], [113]. Le terme décharge gazeuse est souvent employé pour décrire un plasma, car la façon la plus simple de produire un plasma est de faire passer une décharge électrique à travers un gaz.

Les plasmas sont classés en différentes catégories en fonction de leur degré d'ionisation. Nous distinguons deux types de plasmas :

- les plasmas dits chauds qui sont fortement voire totalement ionisés, avec un degré d'ionisation proche de 1 (fusion thermonucléaire),
- les plasmas dits froids caractérisés par des degrés d'ionisation beaucoup plus faibles (inférieur à 10^{-2}).

Les plasmas froids peuvent être divisés en deux sous-catégories : les plasmas « thermiques » dans lesquels toutes les espèces sont à l'équilibre thermodynamique local (les espèces neutres, les ions et les électrons ont des températures voisines), et les plasmas « basse pression » ou « hors équilibre thermodynamique local » dans lesquels les différentes espèces ont des températures très différentes ($T_e \gg T_i$). C'est ce dernier type de plasma (froid hors-équilibre local) qui est généralement utilisé dans les procédés de dépôt.

1.2.2- Grandeurs caractéristiques d'un plasma

Un plasma se caractérise par plusieurs grandeurs et paramètres que nous allons décrire très brièvement [113] :

- **Densité (n)**

La densité est le nombre de particules présentes dans le plasma par unité de volume. La neutralité du plasma impose que la densité des ions positifs (n_i), soit égale à la densité d'électrons (n_e) plus la densité des ions négatifs (n_-) [Eq.2-1].

$$n \text{ (densité plasma)} = n_i = n_e + n_- \quad \text{Eq.2-1}$$

Cette densité plasma est un paramètre important dont dépend souvent l'efficacité d'un procédé. En effet, la plupart des procédés plasmas reposent sur des réactions en volume ou à l'interface plasma/substrat, dont le taux de production dépend directement de la densité de particules chargées (densité des ions pour pulvériser un substrat, densité des électrons pour dissocier et ioniser un gaz réactif). Nous notons que dans un plasma froid (hors-équilibre local) la densité électronique (ordre de grandeur de 10^{10} cm^{-3}) est faible par rapport à la densité de neutres qui peut être estimée par la formule : $n_n \text{ (cm}^{-3}\text{)} \approx 3,3 \cdot 10^{13} \times P$ avec P la pression en mTorr.

▪ Degré d'ionisation (α)

Le degré d'ionisation α représente la proportion de molécules ionisées dans le plasma. Il est donné par l'expression suivante :

$$\alpha = \frac{n_i}{(n_i + n_0)} \quad \text{Eq.2-2}$$

avec n_i et n_0 respectivement les densités en ions et en espèces neutres.

Dans le cas des plasmas à basse pression, le degré d'ionisation α est très faible et varie typiquement entre 10^{-6} et 10^{-3} . Il peut atteindre 10^{-2} et plus lorsque le champ électrique s'accompagne d'un confinement par un champ magnétique additionnel comme par exemple dans le cas des réacteurs **ECR** (*Electron Cyclotron Resonance*). On parle alors de plasma faiblement ionisé, qui est une des caractéristiques des plasmas froids. Dans le cas des plasmas denses, tels ceux produit pour la fusion contrôlée, α est compris entre 10^{-1} et 1.

▪ Température électronique et ionique (T_e, T_i)

Chaque population de particules du plasma peut être caractérisée par une température : T_e (électrons), T_i (ions), T_0 (neutres). Ces températures sont souvent exprimées en eV. Nous rappelons que 1 eV correspond à une température de 11 600 K. Dans le cas des plasmas obtenus par décharge électrique à basse pression, les ions et les électrons ne sont jamais en équilibre thermodynamique. Les plasmas sont dits « hors équilibre thermodynamique local » avec $T_e \neq T_i (\approx T_0)$. En effet, comme ces décharges sont faiblement ionisées et entretenues électriquement, la puissance injectée est surtout transférée aux électrons qui perdent leur énergie lors des collisions inélastiques. La température électronique est donc largement supérieure à celle des ions et des particules neutres ($T_e \gg T_i$). A titre d'exemple, dans un plasma d'Ar à basse pression, T_e peut atteindre 10^5 K (soit plusieurs eV) contre 1000K pour T_i .

Le fait que T_e puisse atteindre de telles températures n'implique pas que les plasmas soient chauds. En effet, la densité des électrons est faible (n_e est de l'ordre 10^{10} cm^{-3}) comparée à celle des particules d'un gaz à la pression atmosphérique (quelques 10^{19} cm^{-3}). Cette faible densité associée à une faible capacité à chauffer, font que la part de chaleur transférée par les électrons au gaz (ions et neutres) et aux parois restent faible. On parle alors de plasmas froids pour signifier que peu de chaleur est transférée au gaz et aux solides en contact. D'où l'utilisation de ces plasmas dans des procédés nécessitant de ne pas endommager le substrat par un excès de chauffage.

Lorsque la pression dans le plasma augmente, l'énergie transférée par les électrons augmente, causant ainsi une élévation de la température des particules lourdes et une diminution de celle des électrons. Si on augmente la pression ($P >$ dizaines de Torr), la température des électrons et celle des particules lourdes, peuvent alors converger vers une valeur commune et le plasma est appelé plasma d'arc. Dans les plasmas d'arc, il y a équilibre

thermodynamique ($T_e = T_i$), d'où la classification de ces décharges dans les plasmas thermiques.

▪ Longueur de Debye (λ_D)

La neutralité électrique des plasmas n'est qu'une propriété macroscopique. Localement, une charge q au sein du plasma est entourée de charges de signes opposés. Son champ électrostatique est écranté et devient négligeable au-delà d'une certaine distance appelée longueur de Debye (λ_D). La neutralité n'existe donc qu'à une échelle d'observation supérieure à λ_D . Pour générer un plasma, il faut que la dimension du réacteur soit bien supérieure à la longueur de Debye : $L > \lambda_D$. L'expression de cette longueur est donnée par :

$$\lambda_D(\text{cm}) = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k \cdot T_e}{q^2 \cdot n_e}} = 6,9 \sqrt{\frac{T_e(\text{K})}{n_e(\text{cm}^{-3})}} = 743 \sqrt{\frac{T_e(\text{eV})}{n_e(\text{cm}^{-3})}} \quad \text{Eq.2-3}$$

ϵ_0 : permittivité du vide ($8,8 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$)

k : constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

q : charge ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$)

T_e : température des électrons

n_e : densité électronique

▪ Fréquence plasma (ω_p)

Lorsqu'on applique un champ électrique à un plasma neutre, les électrons suivent le champ et une partie de ces électrons est séparée du plasma. Ce dernier va exercer alors une force de rappel sur ces électrons. La fréquence plasma électronique est la fréquence à laquelle les électrons oscillent avec le champ. La pulsation plasma électronique ω_{pe} est définie par :

$$\omega_{pe}(\text{rad.s}^{-1}) = \sqrt{\frac{e^2 \cdot n_e}{\epsilon_0 \cdot m_e}} \quad \text{Eq.2-4}$$

ϵ_0 : permittivité du vide ($8,8 \times 10^{-12} \text{ F/m}$)

e : la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$)

n_e : densité électronique en cm^{-3}

m_e : masse des électrons ($9 \times 10^{-31} \text{ Kg}$)

Une fréquence plasma électronique f_{pe} est associée à cette pulsation et est donnée par la formule suivante :

$$f_{pe}(\text{Hz}) = \frac{\omega_{pe}}{2\pi} = 9000 \sqrt{n_e} \quad \text{Eq.2-5}$$

avec n_e la densité électronique en cm^{-3}

Les ions vont aussi légèrement bouger suite à la perturbation locale et ils effectuent alors des oscillations avec une pulsation plasma ionique ω_{pi} :

$$\omega_{pi}(\text{rad. s}^{-1}) = \sqrt{\frac{e^2 \cdot n_i}{\epsilon_0 \cdot m_i}} = \omega_{pe} \sqrt{\frac{m_e}{m_i}} \quad \text{Eq.2-6}$$

n_i : densité des ions en cm^{-3}

m_i : masse des ions en kg

La pulsation plasma ω_p est définie par :

$$\omega_p = (w_{pe}^2 + w_{pi}^2)^{1/2} \quad \text{Eq.2-7}$$

L'inverse de la pulsation plasma correspond au temps caractéristique de retour à l'équilibre (neutralité) d'un plasma soumis à une perturbation d'origine électrique.

La fréquence plasma ionique associée f_{pi} est beaucoup plus faible que la fréquence plasma électronique f_{pe} . A titre d'exemple, pour un plasma d'argon et avec une densité plasma de 10^{10} cm^{-3} , f_{pe} vaut 900 MHz et f_{pi} vaut 3,3 MHz.

Ce paramètre plasma nous permet de prévoir le comportement des particules chargées suite à l'application d'un champ électrique. Si la fréquence d'excitation du champ électrique appliquée est supérieure à la fréquence plasma d'une entité chargée déterminée, celle-ci ne pourra pas suivre les oscillations du champ électrique. La figure 2.1 donne des exemples sur le comportement des ions et des électrons en fonction de la fréquence du champ appliqué pour des plasmas largement utilisés dans les procédés de gravure et de dépôt.

▪ Gaine et potentiel plasma (V_p)

Au voisinage de la paroi comme pour toute surface plongée dans un plasma, il y a rupture de la neutralité électrique avec formation d'une zone de charge d'espace appelé « gaine électrostatique » ou « gaine plasma ». L'effet d'écrantage de Debye, impose que la gaine soit d'épaisseur égale à quelques longueurs de Debye. Elle est pauvre en électrons. Selon la valeur du libre parcours moyen des ions positifs qui sont accélérés vers la surface, nous pouvons distinguer deux types de gaines :

- *Les gaines non-collisionnelles* : pour des pressions inférieures à environ 20 mTorr, le libre parcours moyen des ions positifs (λ_i) est supérieur à l'épaisseur de la gaine. Les ions ne subissent donc pas de collisions avec les neutres au cours de leur traversée de la

gaine. Dans ce cas les ions atteignent la surface avec une énergie directement égale à la différence de potentiel entre le plasma et le substrat.

- *Les gaines collisionnelles* : pour des pressions supérieures à 100 mTorr, le libre parcours moyen des ions positifs (λ_i) est dans ce cas très inférieur à l'épaisseur de la gaine. Les ions perdent leur énergie par collisions avec les espèces neutres présentes dans la gaine. Dans ce cas, les ions, qui atteignent la surface, ont une fonction de distribution en énergie étalée avec une énergie moyenne bien inférieure à la différence de potentiel.

Loin des parois, la neutralité du milieu implique un champ électrique nul et donc un potentiel constant. Ce potentiel constant est appelé potentiel plasma V_p . Il est en général positif par rapport aux parois et est l'origine des potentiels dans le plasma.

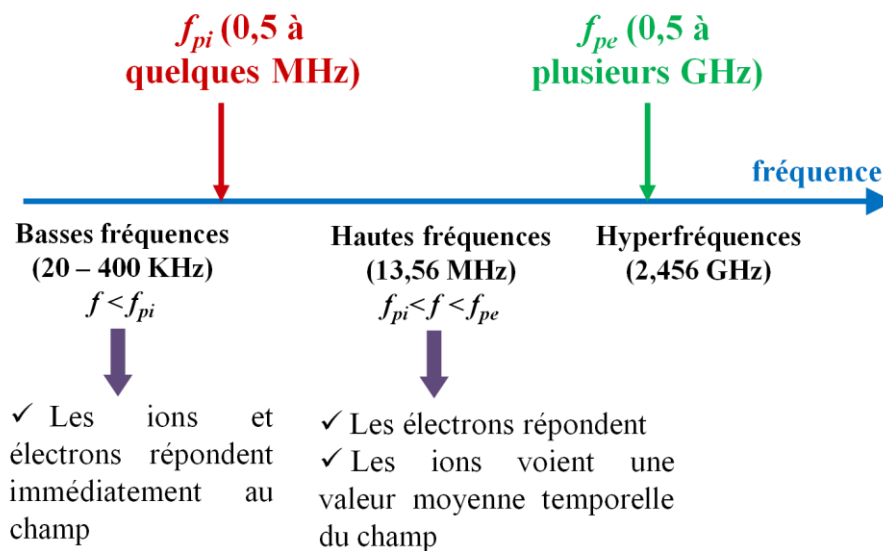


Figure 2. 1 : Comportement des particules chargées d'un plasma sous l'influence d'un champ électrique

1.2.3- Principe du dépôt CVD assisté plasma (PECVD)

Dans les dépôts CVD assistés plasma, un plasma froid hors équilibre thermodynamique local est formé entre le substrat et la douche de répartition de gaz polarisée, par application d'un champ électrique alternatif ou continu. Ce plasma permet la dissociation des espèces et l'activation des réactions nécessaires au dépôt. La séquence des différentes étapes du dépôt est la suivante (figure 2.2) :

- 1- Les électrons les plus énergétiques du plasma favorisent, par chocs inélastiques, les processus de dissociation et d'ionisation qui vont générer les espèces réactives du plasma (radicaux moléculaires, atomes, ions).
- 2- Des réactions se produisent dans la phase gazeuse entre les différentes espèces réactives.
- 3- Les espèces neutres (radicaux et atomes) diffusent jusqu'à la surface du substrat pour participer à la croissance du film. De plus, les espèces chargées positivement

vont être fortement accélérées au niveau de la gaine électrostatique et vont interagir avec la surface.

- 4- Les molécules désorbées, par les réactions de surface et par le bombardement ionique, se réinjectent dans le plasma. Un équilibre s'établit entre les réactions qui ont lieu dans le plasma et à la surface du substrat.

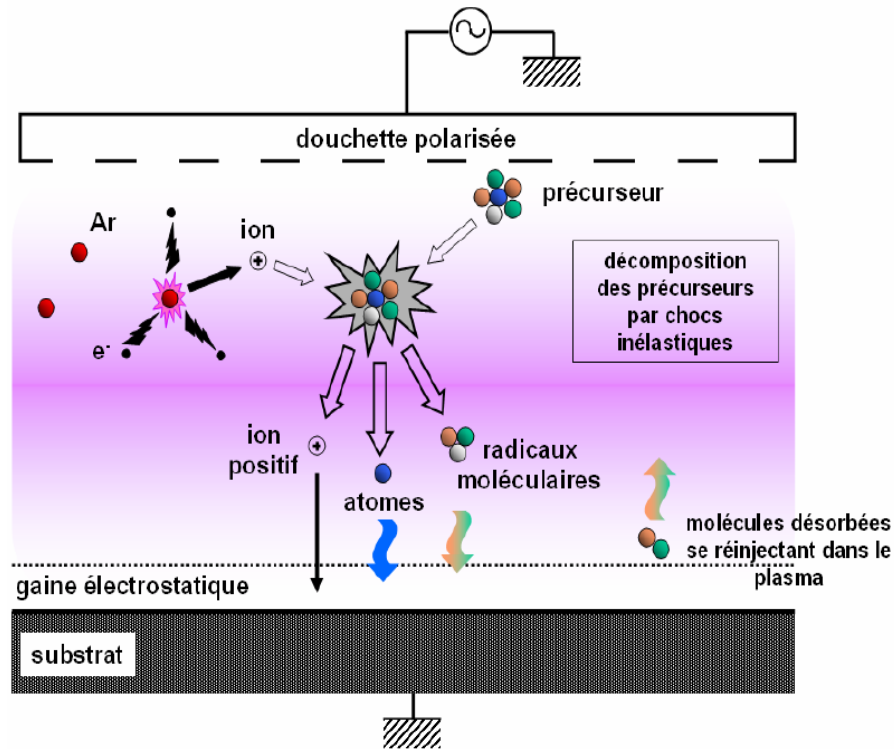


Figure 2.2 : Schéma de principe du dépôt PECVD [114]

1.2.3- Paramètres clés du dépôt PECVD

Les procédés de dépôt par PECVD dépendent de plusieurs paramètres. La variation de chacun de ces paramètres agit sur une ou plusieurs propriétés du dépôt (composition, structure, vitesse de dépôt, rugosité, etc.). L'ensemble de ces paramètres confère au procédé PECVD une grande flexibilité et permet d'optimiser au mieux le dépôt recherché en fonction des besoins. Les principaux paramètres à contrôler lors du dépôt PECVD sont les suivants :

- **La pression**

La pression de travail influe fortement sur les réactions en phase gazeuse. Elle doit être suffisamment élevée afin de favoriser les réactions en phase gazeuse et ainsi limiter le bombardement ionique. Cependant, elle ne doit pas non plus être trop importante au risque d'initier des réactions de nucléation conduisant à la formation de poudre en phase gazeuse. La pression influe aussi sur le libre parcours moyen des espèces constituant le plasma et donc agit directement sur la température des électrons et le caractère collisionnel ou non

des gaines. Cette propriété de gaine modifiera l'énergie des ions arrivant sur la surface du substrat pouvant ainsi modifier les réactions de croissance.

- **La puissance du plasma**

Augmenter la puissance revient principalement à augmenter la densité électronique du plasma et donc à accentuer les phénomènes de dissociation et d'ionisation. Par conséquent, l'augmentation de la puissance peut générer une plus grande quantité d'espèces réactives dans le plasma.

- **La température du substrat**

Les réactions à la surface du substrat sont particulièrement sensibles à la température. Une augmentation de celle-ci favorise la diffusion et la désorption des espèces adsorbées. De plus, une hausse de température pourrait conduire à une densification du matériau et à une réduction des ligands issus de la dissociation des précurseurs et incorporés dans les couches déposées. Dans le cas des dépôts de matériaux à changement de phase, la température du substrat influe aussi sur la cristallinité des couches. Pour des températures supérieures à la température de cristallisation les couches sont déposées à l'état cristallin.

- **La fréquence générant le plasma**

La fréquence d'excitation du plasma modifie la nature, la quantité des espèces réactives et le bombardement ionique (fonction de distribution en énergie des ions). La fréquence la plus utilisée dans la gamme radio-fréquence est 13,56 MHz.

- **Le mélange de gaz**

La nature et le ratio des gaz utilisés pour générer le plasma influe sur la composition des couches déposées. En effet, les radicaux issus de la dissociation des gaz réactifs comme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, l'ammoniac etc. participent aux réactions qui ont lieu au sein de la phase gazeuse permettant ainsi, par exemple, la réduction du taux de carbone incorporé dans le film, l'oxydation des couches, le dopage des couches etc.

- **La géométrie de la chambre**

Le volume et la forme du réacteur, la position du substrat par rapport au plasma et la zone d'introduction des précurseurs jouent un rôle important dans le transport et la formation des espèces réactives participant au processus de dépôt. Dans les réacteurs de dépôt utilisés en recherche la géométrie d'ensemble est souvent fixe. Cependant, certains de ces réacteurs (comme celui utilisé dans ce travail) permettent de modifier la position du substrat vis-à-vis du plasma.

1.2.4- Réactions dans un procédé PECVD

Les réactions qui se produisent lors d'un procédé PECVD et qui aboutissent à la formation du film sont divisés en deux catégories :

- Les réactions dans le volume du plasma : parmi ces réactions nous pouvons citer :
 - la dissociation des précurseurs par impact électronique,
 - la dissociation des précurseurs par les neutres,
 - les réactions neutres/neutres et ions/molécules.
- Interactions plasma/surface : deux types de flux d'espèces arrivent à la surface, les neutres (atomes, radicaux et molécules) et les ions positifs. Il en résulte plusieurs types de réactions à la surface du substrat :
 - les interactions neutre/surface,
 - les interactions ion/surface,
 - des effets synergiques entre les ions et les neutres.

I.3- Intérêt de la MOCVD à injection liquide pulsée

Une des limitations des procédés CVD et MOCVD à sources classiques d'évaporation de précurseurs est le chauffage prolongé des précurseurs pendant toute la durée de dépôt. En effet, une évolution des caractéristiques physico chimiques des précurseurs thermiquement instables se produit lorsqu'ils sont chauffés, ce qui constitue un obstacle majeur à la reproductibilité des dépôts. Face à ce problème, de nouveaux systèmes d'évaporation de précurseurs sont développés : les systèmes à injection liquide. Ces systèmes permettent de garder le précurseur à température ambiante et sous gaz neutre pendant toute la durée du dépôt et de n'introduire que des microquantités de précurseurs dans l'évaporateur, afin d'avoir une évaporation « flash ». Ainsi, le précurseur est conservé à température ambiante et aucune décomposition n'a lieu avant son introduction dans le réacteur. De plus, ces nouveaux systèmes dits à injection pulsée permettent de préparer des composés complexes de stœchiométrie variable en variant les paramètres d'injection des précurseurs.

II- Description de la machine de dépôt « ALTACVD200 »

L'équipement ALTACVD200, utilisé dans ce travail, est un réacteur PE-MOCVD développé par la société Altatech [115]. Ce réacteur est installé dans la salle blanche du CEA – Leti et raccordé à une plateforme de distribution de plaques Si de 200 / 300 mm. Un module de transfert XPS (valise de transfert) est aussi raccordé sur cette plateforme et permet alors un transfert sous vide des plaques vers un XPS. L'intérêt de ce type de transfert est d'empêcher l'oxydation des couches et de limiter la contamination en carbone de surface permettant ainsi de réaliser des mesures XPS *quasi in situ*. Un schéma de la plateforme de distribution est présenté à la figure 2.3. La machine de dépôt ALTACVD200 schématisée à la figure 2.4 comprend :

- le système d'injection et d'évaporation des précurseurs,
- la chambre de dépôt,
- le système d'évacuation des gaz résiduels et sous produits des réactions de dissociation des précurseurs.

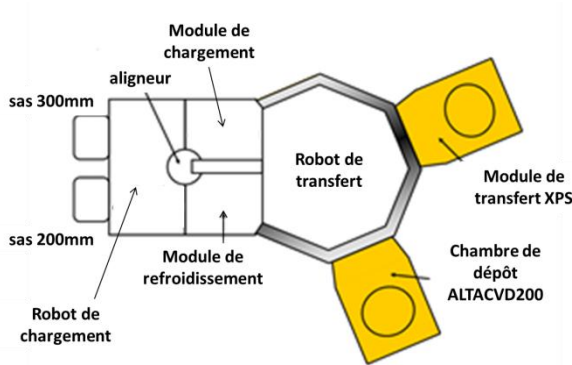


Figure 2.3 : Schéma de la plateforme de distribution du système de dépôt PE-MOCVD

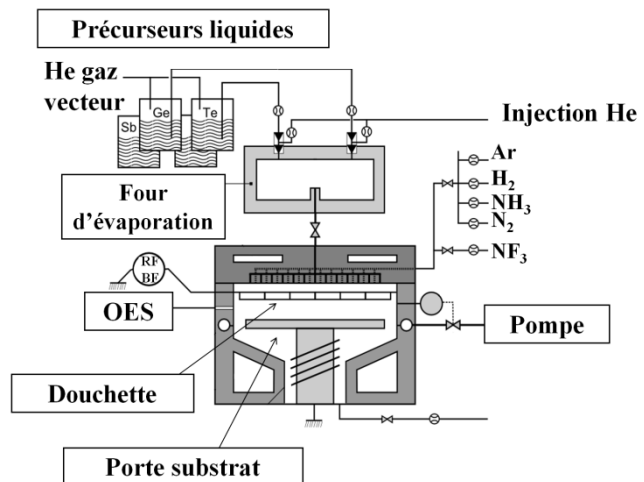


Figure 2.4 : Représentation schématique de la chambre de dépôt ALTACVD200

II.1- Système d'injection

Le système d'injection liquide est développé et breveté par la société Kemstream [116], [117]. Comparé à d'autres systèmes d'injection liquide pulsée, celui-ci a la particularité de vaporiser les précurseurs liquides en très fines gouttelettes (diamètre d'environ $10\ \mu\text{m}$), ce qui facilite leur évaporation. De plus, il garantit une bonne homogénéité du mélange des précurseurs et un contrôle précis des quantités de précurseurs injectés dans le plasma. Notre système comporte 4 têtes d'injection montées sur une chambre d'évaporation (figure 2.5). Chaque tête d'injection est formée par un injecteur liquide, une chambre de mélange et un injecteur de mélange. Les précurseurs liquides sont pulsés par l'injecteur liquide dans la chambre de mélange alimenté en gaz neutre (He) sous pression. Le liquide à évaporer est ainsi mélangé avec le gaz vecteur. Le mélange gaz + précurseur est ensuite pulsé par l'injecteur mélange, sous forme d'un aérosol de fines gouttelettes, dans l'enceinte d'évaporation qui est chauffée ($T^\circ = 50^\circ\text{C}$). Ceci permet l'évaporation instantanée des précurseurs. La vapeur de précurseurs est ensuite introduite dans la chambre de dépôt à travers la douche de répartition.

Pour chaque injecteur, des paramètres modulables permettent de contrôler précisément les quantités de précurseur injectées dans l'évaporateur. Ces paramètres sont : la fréquence d'injection f_{inj} , le temps d'ouverture de l'injecteur liquide t_{on}^{liq} , le temps d'ouverture de l'injecteur mélange $t_{on}^{mélange}$ et la pression du gaz vecteur P_{inj} . Les temps d'ouverture des injecteurs peuvent être réduits jusqu'à 1 ms avec une fréquence d'injection variable de 0,1 Hz à 10 Hz.

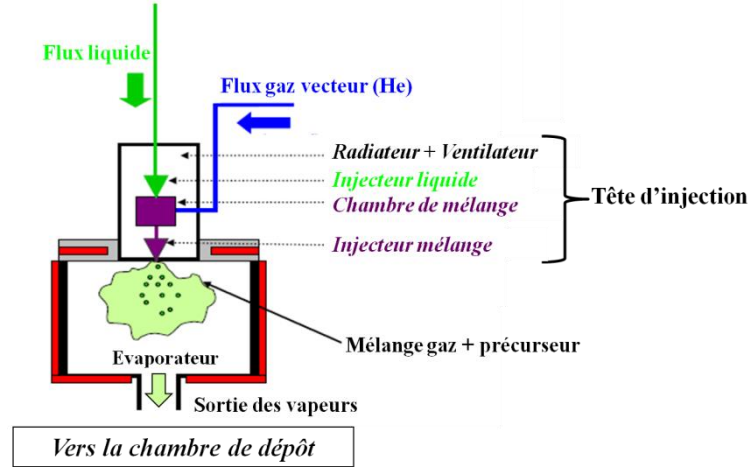


Figure 2. 5: Système d'injection pulsée développé par la société Kemstream : à gauche une photo des injecteurs et de l'évaporateur (« pot d'évaporation ») ; à droite une représentation schématique du système d'injection liquide pulsée

La figure 2.6 montre la séquence d'injection entre l'injecteur liquide et l'injecteur mélange. Un temps incompressible e de 2 ms est imposé entre la fermeture de l'injecteur liquide et l'ouverture de l'injecteur gaz.

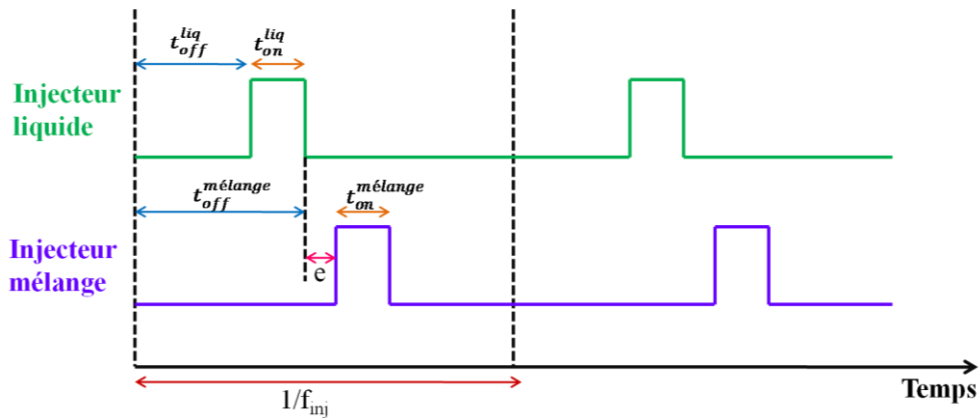


Figure 2. 6 : Séquence d'ouverture des injecteurs liquide et mélange avec f_{inj} la fréquence d'injection, t_{on}^{liq} et $t_{on}^{mélange}$ les temps d'ouverture des injecteurs liquide et mélange, t_{off}^{liq} et $t_{off}^{mélange}$ les temps de fermeture des injecteurs liquide et mélange, e l'intervalle de temps imposé entre la fermeture de l'injecteur liquide et l'ouverture de l'injecteur mélange et qui est égal à 2ms

II.2- La chambre de dépôt

La chambre de dépôt est constituée d'une douche de répartition chauffée et polarisée ainsi que d'un porte-substrat chauffant ($T^{\circ}max = 600^{\circ}C$) quant à lui relié à la masse (réacteur capacitif). La distance entre la douche et le porte substrat peut être ajustée. La douche de répartition est thermalisée à une température légèrement supérieure à celle de l'évaporateur mais suffisamment basse pour éviter la dissociation des précurseurs ($T_{douche} = 65^{\circ}C$). De plus, les parois de la chambre de dépôt sont maintenues à $70^{\circ}C$ pour éviter la condensation des précurseurs sur les parois.

La conception de la douche (dual channel showerhead) présente la particularité de ne pas mélanger les gaz réactifs et les vapeurs de précurseurs avant la sortie de douche, au plus près du substrat. En effet, deux réseaux de trous coexistent, le premier dédié aux vapeurs de précurseurs et le second pour les gaz réactifs. Ceci améliore considérablement la qualité et l'uniformité des couches obtenues en évitant toutes réactions chimiques entre les précurseurs et les gaz réactifs préalablement au dépôt.

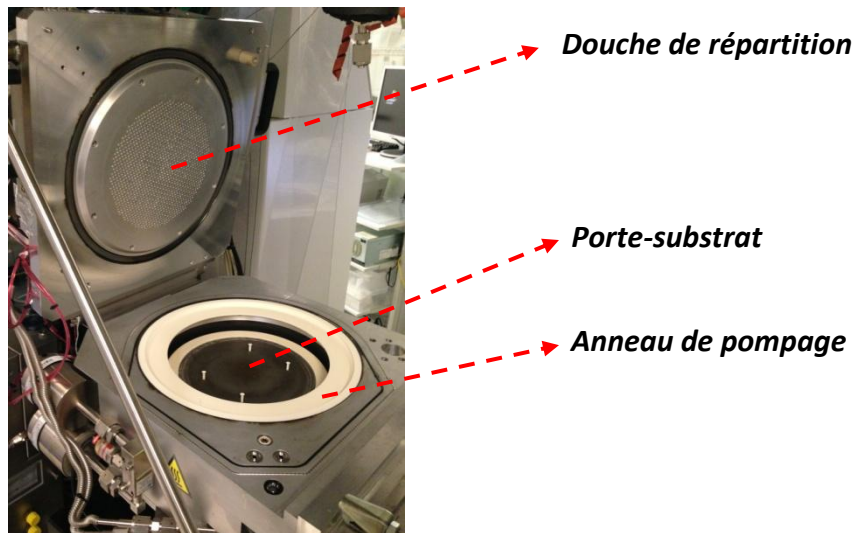


Figure 2. 7: La chambre de dépôt ALTACVD200

Différents gaz peuvent être introduits dans la chambre de dépôt à travers la douche. Les gaz choisis pour cette étude sont : l'argon (Ar), l'hydrogène (H_2), l'ammoniac (NH_3) et l'azote (N_2). L'hydrogène est considéré comme un gaz réducteur permettant l'élimination des groupements organiques issus de la dissociation des précurseurs organométalliques. Le NH_3 et le N_2 sont souvent utilisés dans les procédés PE-MOCVD comme dopant et donc pourraient permettre de doper les couches de GeTe et GST en azote. En outre, une ligne de trifluorure d'azote (NF_3) est raccordée et est utilisée pour réaliser des plasmas de nettoyage du réacteur. Le fluor, très électronégatif, dissocié par plasma, se lie facilement aux espèces déposées sur les parois du réacteur pour former des espèces fluorées, volatiles et facilement éliminables par pompage.

Deux générateurs plasma sont disponibles : un générateur Basse Fréquence BF (400 kHz) et un générateur Radiofréquence RF (13,56 MHz). L'intérêt est de pouvoir comparer l'effet de la variation des fréquences d'excitation sur la dissociation des précurseurs et en conséquence son impact sur la qualité des couches et la conformité du procédé. Une vanne papillon à la sortie du réacteur permet de réguler la pression et de la maintenir constante pendant le dépôt. Un scrubber est raccordé sur la machine de dépôt et permet de brûler et d'éliminer les vapeurs toxiques de précurseurs. Enfin, un hublot donnant au cœur de la chambre de dépôt sert de point d'entrée à l'analyse *in situ* du plasma par spectroscopie d'émission optique (OES).

III- Précurseurs

Les précurseurs utilisés dans ce travail sont des précurseurs organométalliques fournis par Air liquide dans le cadre du projet MINALOGIC Préclnov. Ils sont conservés sous forme liquide à la température ambiante dans des conteneurs (canisters). Lors du dépôt, ces conteneurs sont pressurisés à 3,5 bar d'hélium ; le liquide est alors poussé via des lignes jusqu'au système d'injection. Le tableau 2.1 résume les propriétés physico-chimiques des précurseurs organométalliques utilisés dans cette thèse.

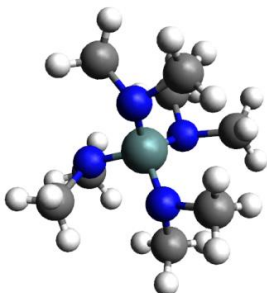
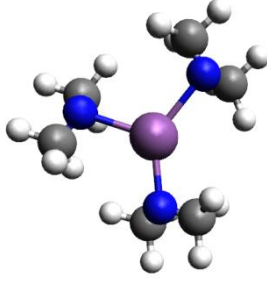
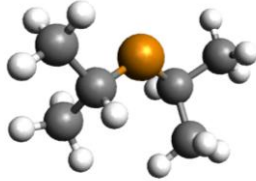
Précurseur			
	[Tetrakis (DiMethylAmino) Germanium]	[Tris (DiMethylAmino) Antimoine]	Diisopropyl-Tellure
Formule Chimique	$\text{Ge}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$	$\text{Sb}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	$\text{Te}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$
Masse moléculaire	248,73 g.mol ⁻¹	253,81 g.mol ⁻¹	213,77 g.mol ⁻¹
Etat physique	Liquide	Liquide	Liquide
Couleur	Incolore	Incolore	-
Température de fusion	14 °C	-	-55 °C
Température d'évaporation	203 °C	245 °C	49 °C
Pression de vapeur	3 Torr à 50 °C	3,2 Torr à 30 °C	2,6 Torr à 20 °C
Densité liquide	1,07 g.cm ⁻³	1,3 g.cm ⁻³	1,389 g.cm ⁻³
Point éclair (en anglais « Flash point », est la température à laquelle il faut chauffer un fluide afin que les vapeurs émises s'enflamment au contact d'une flamme)	34 °C	-	28 °C

Tableau 2.1: Tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques des précurseurs organométallique TDMAGe, TDMASb et DIPTe utilisés dans ce travail pour les dépôts des couches minces de GeTe et GST

IV- Méthodes de caractérisation

IV.1- Caractérisation du plasma par spectroscopie d'émission optique (OES)

La spectroscopie d'émission optique (OES) est le diagnostic plasma le plus couramment utilisé, car il est non perturbateur et relativement facile à mettre en œuvre. Il permet d'identifier les espèces (ioniques ou neutres) excitées radiatives présentes dans le plasma. En effet, la désexcitation d'une espèce excitée A^* dans un plasma produit l'émission d'un photon d'énergie $h\nu$ soit à la longueur d'onde $\lambda = c/\nu$, selon le processus : $A^* \rightarrow A + h\nu$ avec h la constante de Planck, ν la fréquence et c la vitesse de la lumière.

L'ensemble des photons émis par toutes les espèces radiatives présentes constitue alors le spectre d'émission optique. Les longueurs d'onde de désexcitation d'une espèce A donnée étant connues, les spectres recueillis permettent alors d'identifier les espèces radiatives présentes, ainsi que de suivre leur évolution. Néanmoins, la spectroscopie d'émission optique est limitée par le fait qu'elle ne détecte que les espèces excitées se désexcitant de façon radiative (en émettant un photon).

Le dispositif OES est composé de trois éléments: une fibre optique, un monochromateur et un détecteur (photomultiplicateur). La fibre optique, fixée au hublot en quartz de la chambre, assure le transport du signal lumineux depuis le plasma jusqu'à l'entrée du monochromateur. La fibre collecte la lumière émise dans la zone de plasma comprise entre le porte-substrat et la douchette. Le dispositif OES utilisé dans ce travail ainsi que ses caractéristiques sont présentés respectivement en figure 2.8 et dans le tableau 2.2.



Figure 2.8 : Spectromètre d'émission optique «Endpoint Monitor EV-140C » utilisé pour la caractérisation du plasma

Gamme longueur d'onde (λ)	200 – 800 nm
Résolution optique $\lambda = 200 - 500$ nm $\lambda = 500 - 700$ nm	<2.0 nm <2.5 nm
Temps d'intégration	20ms – 2,5s

Tableau 2. 2 : Caractéristique du spectromètre «Endpoint Monitor EV-140C » utilisé

IV.2- Caractérisation des couches par XPS

L'analyse de la composition chimique des couches a été réalisée principalement par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). L'XPS est une technique d'analyse de surface, non destructive, qui permet l'identification des éléments chimiques d'un matériau et de leurs environnements de liaisons. Cette technique repose sur l'interaction d'un rayonnement X avec la matière entraînant l'émission d'électrons issus des niveaux électroniques de cœur. A l'exception de l'hydrogène et de l'hélium (qui ne disposent pas de niveaux de cœur spécifiques), tous les éléments chimiques peuvent être détectés par XPS.

IV.2.1- Principe

Lorsqu'on irradie un échantillon avec un faisceau de rayons X, tous les électrons de cœur d'énergie de liaison inférieure à l'énergie des rayons X peuvent être excités. Lors de la désexcitation, un photoélectron est alors émis avec une certaine énergie cinétique (figure 2.9). La mesure de celle-ci permet de connaître les énergies de liaisons des principaux niveaux électroniques des éléments chimiques en appliquant le bilan énergétique suivant :

$$E_l = h\nu - E_c - \Phi_{\text{spect}} \quad \text{Eq.2- 8}$$

où E_l est l'énergie de liaison d'un niveau de cœur d'un élément donné (énergie calculée), $h\nu$ est l'énergie des photons X (énergie connue), E_c est l'énergie cinétique du photoélectron (énergie mesurée) et Φ_{spect} est le travail de sortie entre la surface de l'échantillon et l'analyseur (énergie constante) [118].

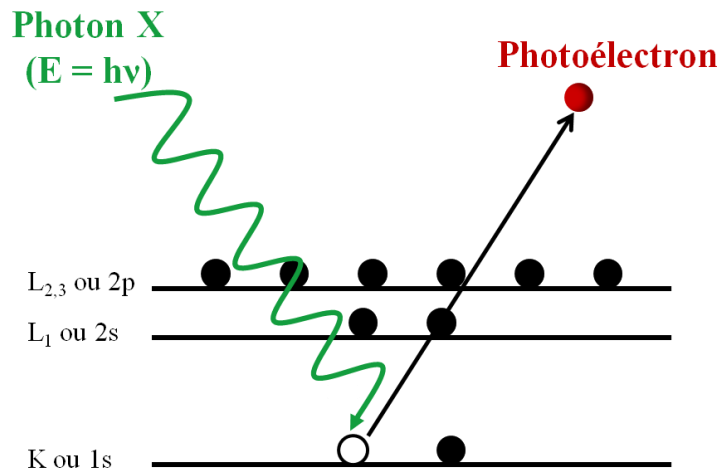


Figure 2. 9: Principe de photo-excitation sous l'effet d'un rayonnement X

Les énergies de liaisons sont spécifiques à chaque élément et sont sensibles à l'environnement chimique, c'est-à-dire aux liaisons que réalise l'élément avec ses voisins. Il est alors possible de connaître à partir des énergies de liaisons, les éléments chimiques qui constituent le matériau analysé ainsi que l'environnement chimique pour chacun des éléments présents. En effet, l'énergie de liaison varie légèrement en fonction de l'environnement

chimique et moléculaire dans lequel l'atome émetteur se trouve : c'est le phénomène de déplacement chimique. Ce déplacement est proportionnel au transfert de charge de la liaison chimique entre l'atome et son voisin. L'existence de voisins différents induit des états de liaison différents et donc de multiples contributions dans le pic de photoémission. La symétrie en énergie de liaison du pic de photoémission n'est donc plus garantie. La connaissance des électronégativités des éléments permet, dans une certaine mesure, de prédire le déplacement énergétique observé sur les spectres XPS suivant les règles simples suivantes (figure 2.10) :

- Le déplacement chimique (au maximum de quelques électron-volts) est identique pour tous les niveaux électroniques d'un atome.
- Le déplacement d'un niveau vers les plus hautes énergies de liaison est dû à un atome voisin B plus électronégatif que l'atome principal A. De même, le déplacement vers les plus basses énergies de liaison est dû à un atome voisin B moins électronégatif.
- Les effets des différents voisins B de l'atome A sont additifs. Ainsi, le déplacement est d'autant plus important que le nombre de voisins électronégatifs est important.

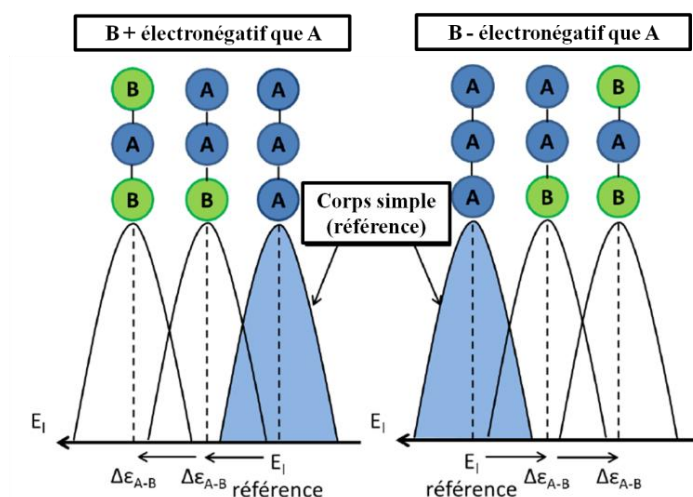


Figure 2. 10: Principe du phénomène de déplacement chimique en fonction de l'électronégativité d'un atome voisin.

IV.2.2 - Profondeur d'analyse

La profondeur d'analyse en XPS dépend du **libre parcours moyen (λ)** des photoélectrons dans la couche analysée. Ce libre parcours moyen (distance moyenne parcourue avant d'entrer en collision avec une autre particule) dépend, entre autres, de l'énergie cinétique E_c des électrons, mais également de la nature du matériau traversé, de sa composition chimique, de sa structure et de sa densité. En effet, pendant leur trajet vers la surface du matériau, les photoélectrons subissent des collisions inélastiques avec les électrons du matériau, essentiellement les électrons de valence, et perdent progressivement

leur énergie [119]. L'énergie de ces électrons n'est donc pas quantifiée. Seuls les électrons n'ayant pas subi de collision inélastique contribuent à la formation du pic XPS. Le libre parcours moyen des photoélectrons dans la matière étant faible, et notamment très inférieur à celui des photons, la profondeur d'analyse ne dépasse pas la dizaine de nanomètres.

Pour tracer des profils de composition sur des profondeurs plus importantes, de l'ordre de la dizaine ou la centaine de micromètres, il faut faire appel à la technique classique de décapage successif des couches de surface par abrasion ionique. Après analyse de la couche de surface, cette couche est alors éliminée par bombardement ionique afin d'analyser la nouvelle couche de surface et ainsi de suite jusqu'à sonder une profondeur importante de l'échantillon.

L'érosion ionique est essentiellement destructive et peut induire des modifications significatives de la couche en termes de composition (pulvérisation préférentielle, dégradation des composés chimiques par cassure de liaisons) et de morphologie (irrégularités topographiques, rugosité plus importante). Ces modifications peuvent être réduites en adaptant les conditions expérimentales d'acquisition (diamètre de la zone à analyser) et d'abrasion (tension et intensité sélectionnées, durée, rotation de l'échantillon). Dans ce travail, cette méthode est utilisée dans un premier temps pour éliminer la couche de carbone de contamination de surface et ensuite pour tracer un profil de composition des couches déposées afin de vérifier l'existence d'un gradient de composition des couches.

IV.2.3 – Les différents pics d'un spectre XPS

Les spectres XPS présentent différents types de pics détaillés ci-dessous:

Les pics des photoélectrons : il s'agit de pics intenses, étroits et symétriques caractéristiques des photoélectrons émis par chaque élément chimique présent au sein de l'échantillon. L'utilisation de tables de référence [120] permet leur identification. Néanmoins, les spectres obtenus par XPS ne présentent pas toujours des pics simples ; dans certains cas les raies présentent des structures multiples. Pour des éléments qui possèdent une configuration de valence possédant des électrons non appariés, la possibilité d'obtenir différents états finaux pour l'orbitale électronique après photoémission entraîne l'apparition d'un multiplet sur le spectre. En effet, le couplage spin-orbite crée une levée de dégénérescence de certains niveaux d'énergie de cœur. Le moment cinétique total J , qui est la somme du moment orbital J_0 et du moment de spin J_s , peut prendre plusieurs valeurs. Par exemple, le niveau 3d devient un doublet car J peut être égale à $3/2$ ou $5/2$. On parle alors des niveaux $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ où l'indice indique la valeur du moment cinétique total J . L'intensité des pics XPS dépend principalement de la section efficace de photo-ionisation de l'orbitale correspondante avec une modulation par le facteur de transmission du spectromètre et l'efficacité de détection instrumentale qui sont des fonctions de l'énergie cinétique.

Les pics satellites dits shake-up et shake-off : la photo-ionisation sur un niveau profond, crée un état final avec une très grande énergie d'excitation. Une partie de cette énergie peut être communiquée aux électrons résiduels de l'atome ionisé, notamment aux électrons de valence faiblement liés. Ceci entraîne soit la transition des ces électrons vers un niveau inoccupé qui se trouve à une énergie suffisamment basse et proche des derniers niveaux occupés de l'atome ionisé (shake-up) soit à l'excitation de l'électron à un état libre (shake-off). Le photoélectron émis simultanément par photoémission arrive donc à la surface avec une énergie cinétique distincte de celle du pic principal et inférieure de ΔE . ΔE étant égal à l'énergie de transition de l'électron de valence.

Les pics Auger : ils correspondent à l'émission d'électrons Auger. Le mécanisme d'émission d'un électron Auger correspond à la désexcitation d'un électron de couches supérieures aux couches de cœur de l'élément chimique. L'énergie de cette désexcitation n'est pas dissipée sous forme radiative mais communiquée à un électron d'une couche supérieure qui est alors éjecté. La position de ces pics Auger est caractéristique de l'élément et est donc tabulée. Ils peuvent donc servir à l'identification de certains éléments.

Les pics de perte d'énergie : l'apparition de ces pics est due à une perte d'énergie des photoélectrons suite à une interaction avec les plasmons.

Le fond continu : après avoir subi un certain nombre de collisions, les photoélectrons ayant perdu de l'énergie arrivent à la surface avec une énergie cinétique plus faible que le pic principal. Comme après plusieurs pertes d'énergie, celles-ci ne sont plus quantifiées, ces électrons forment alors un fond continu.

IV.2.4- Effet de charge

L'émission des photoélectrons laisse des charges résiduelles sur l'échantillon qui dans le cas des isolants ne s'écoulent pas. Par conséquent, la surface de l'échantillon se charge positivement. Ce potentiel de charge ralentit les photoélectrons et déplace alors les énergies de liaisons mesurées pour tous les pics vers des valeurs plus élevées. Les solutions pour pallier ce problème sont de deux types :

- La première, qui n'est applicable que pour des effets de charge faibles, consiste à déterminer le déplacement et à corriger les énergies mesurées de cette valeur. Le déplacement est déterminé par le calcul de l'écart entre l'énergie de liaison mesurée pour les pics $Au4f_{7/2}$ dans le cas où une faible couche d'or recouvre la surface ou du $C1s$ du carbone de contamination souvent présent à la surface des échantillons par rapport à leurs valeurs théoriques ($E_l(Au4f_{7/2}) = 84 \text{ eV}$ et $E_l(C1s) = 284,7 \text{ eV}$) [120].

- La deuxième solution consiste à irradier l'échantillon pendant la mesure, avec un faisceau d'électrons de faible énergie (inférieure à 10 eV) qui neutralisent les charges positives et ramènent les pics XPS à leur position correcte en énergie. En utilisant le terme anglo-saxon, il s'agit de neutralisation par **flood gun**.

IV.2.5- Appareillage

Les analyses XPS des couches déposées ont été réalisées dans un spectromètre Theta300 développé par Thermo Scientific. La source des rayons X est une anode en aluminium émettant un faisceau monochromatique d'énergie 1486,6 eV (Al, K α). L'analyseur qui permet une sélection en énergie des photoélectrons est un analyseur concentrique hémisphérique à 180°. Le système est équipé d'un compensateur de charge (Flood gun) et d'un canon ionique (Ion gun) qui permet une abrasion locale de la surface de l'échantillon analysé. Des mesures à différents angles de collection en mode PAR-XPS (Parallel Angle Resolved XPS) peuvent être aussi réalisées. La conception de la chambre d'analyse permet d'analyser aussi bien des plaques de silicium de 200 mm que 300 mm. L'analyse de petits échantillons est aussi possible. Pour ce faire, l'échantillon à analyser est placé sur une plaque support en silicium de 300 mm de diamètre et est fixé à l'aide de bandes adhésives en Kapton. Le porte-substrat peut être déplacé suivant les trois axes x, y et z. La chambre d'analyse XPS est maintenue sous ultra vide (10^{-9} Torr).

IV.2.6- Conditions d'acquisition et de traitement des spectres XPS

Pour chaque dépôt, un spectre XPS sur une échelle d'énergie très étendue est enregistré avec un pas en énergie de 1 eV et une énergie de passage de 120 eV. Nous notons que l'énergie de passage conditionne la traversée des photoélectrons dans l'analyseur. En effet, tout photoélectron ayant une énergie cinétique inférieure ou supérieure à l'énergie de passage est dévié et arrêté par l'analyseur et ne sera pas détecté. Cette énergie de passage détermine alors la résolution énergétique de l'instrument. Pour une meilleure résolution, l'énergie de passage doit être réduite. Néanmoins, ceci est au détriment de l'intensité des pics. Ainsi, un compromis entre résolution énergétique et intensité doit être fait.

Pour chaque élément identifié, un spectre sur une échelle d'énergie très étroite est ensuite acquis avec une meilleure résolution (énergie de passage 100 eV ; pas en énergie 0,1 eV) afin de mieux identifier les environnements chimiques de cet élément et de déterminer plus précisément l'aire du pic. Cette dernière information nous servira pour quantifier le pourcentage atomique de l'élément.

Nous allons décrire ci-après la procédure que nous avons adoptée pour traiter les spectres expérimentaux obtenus.

A- Identification qualitative des éléments et de leur environnement chimique

1- Correction du déplacement des pics dû à l'effet de charge : dans ce travail, compte tenu des faibles effets de charge et la présence de carbone dans les couches déposées, tous les pics ont été repositionnés par rapport à la position référence du pic de carbone de contamination de surface ($E_i = 284,7$ eV).

2- Identification des pics du spectre : l'utilisation des tables, consignnant les niveaux d'énergie de tous les éléments, permet l'attribution des pics de nos spectres.

B- Identification quantitative des éléments

Pour réaliser la quantification des éléments présents dans nos échantillons, le traitement des spectres se fait en 3 étapes :

1- La détermination de la ligne de base : comme nous l'avons déjà mentionné, les signaux XPS reposent sur un fond spectral important dû aux chocs inélastiques subis par les photoélectrons avant de sortir de l'échantillon. Ce fond spectral n'est pas à prendre en compte pour la quantification. La soustraction du fond spectral se fait en utilisant une ligne de base non linéaire de type Shirley [121]. La fonction de Shirley propose un fond inélastique sous le pic dont l'intensité à une énergie donnée est proportionnelle à celle des photoélectrons émis aux énergies cinétiques immédiatement supérieures. Elle présente une forme en S entre deux extrémités prises de part et d'autre du pic. Bien que d'expression empirique, cette procédure repose sur une base physique et est très largement adoptée dans la pratique.

2- La décomposition spectrale : il s'agit de simuler avec des pics élémentaires la forme de l'enveloppe spectrale obtenue expérimentalement. Chaque pic élémentaire répond à un certain nombre de paramètres qui sont : la position en énergie, la hauteur du pic, la largeur à mi-hauteur (FWHM pour *Full Width Half Maximum*) et la forme (gaussienne, lorentzienne ou combinée). Pour certains pics, des restrictions précises doivent être respectées par rapport aux données de la littérature. De plus, les pics d'un doublet doivent avoir la même largeur à mi-hauteur, la même forme, un écart en énergie et un rapport d'aire entre les deux pics donné par la littérature et la théorie. Une simulation permet d'ajuster les paramètres des pics (logiciel *Avantage*). Cependant, il faut toujours contrôler que la solution trouvée soit réaliste.

3- La quantification : une fois le traitement des spectres réalisé, la proportion atomique d'un élément A, parmi un ensemble d'éléments chimiques, est donnée par :

$$C_A (\%) = \frac{\text{Aire normalisée}}{\sum \text{Aires normalisées de tous les pics}} \times 100 \quad \text{Eq.2-9}$$

$$\text{Aire normalisée} = \frac{\text{Aire du pic de A}}{\sigma \lambda T} \quad \text{Eq.2-10}$$

où T représente la fonction de transmission en énergie du spectromètre utilisé, λ le libre parcours moyen du photoélectron émis et σ la section efficace de photo-ionisation du niveau électronique de l'élément étudié. La section efficace de photo-ionisation est définie comme étant la probabilité pour un atome d'émettre un photoélectron à partir d'une orbitale donnée lorsqu'il est irradié par un photon d'énergie $h\nu$ émis par la source. Elle dépend de la nature de l'atome, de l'orbitale considérée et de l'énergie du photon incident. Un facteur géométrique est aussi pris en compte traduisant la non uniformité de la distribution radiale

des photoélectrons émis par une orbitale. Des valeurs de sections efficaces théoriques ont été calculées par Scofield pour les deux sources de photons X les plus utilisées (Al et Mg K_{α}) [122]. Le facteur de Scofield de référence, égal à 1, est celui du niveau 1s du carbone. La quantification XPS n'est pas absolue mais relative et la précision des mesures peut atteindre $\pm 10\%$.

IV.3 – Caractérisation des couches par EDX

La composition chimique des couches déposées a pu être analysée par spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX Energy Dispersive X-ray). L'EDX est une technique d'analyse non destructive, qui permet de déterminer la composition chimique élémentaire du matériau analysé. Cette technique repose sur l'analyse des rayons X émis par un échantillon lorsqu'il est irradié par un faisceau d'électrons. En effet, l'interaction électron – matière engendre une ionisation des atomes qui, en se désexcitant, émettent un photon X dont l'énergie est caractéristique de l'atome émetteur [123], [124]. Le principe de l'analyse EDX est schématisé à la figure 2.11. Le spectre d'émission de rayons X ainsi obtenu est constitué de plusieurs raies superposées à un fond continu de relativement faible intensité. Chaque raie est caractéristique d'une transition électronique entre les couches atomiques (K, L_I, L_{II}, L_{III}, etc.) d'un élément déterminé. Les raies sont distinguées par un indice (K_{α} , K_{β} ...) indiquant le niveau d'origine de la transition. Le fond continu est dû au rayonnement X qui est généré par le ralentissement des électrons incidents dans le champ coulombien des noyaux atomiques (appelée aussi rayonnement de freinage ou *Bremsstrahlung*) [124].

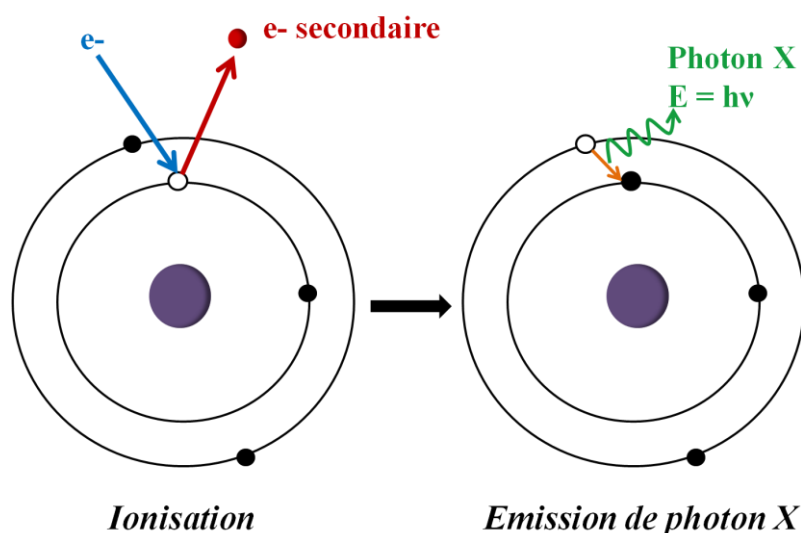


Figure 2. 11: Principe de l'analyse EDX : schéma de principe de l'ionisation et émission de photon X.

L'analyse EDX permet de détecter tous les éléments ayant un numéro atomique supérieur à quatre ($Z > 4$). Cependant, l'analyse des éléments légers est souvent compliquée parce que l'intensité des raies caractéristiques dépend du numéro atomique. L'exactitude dans la composition chimique est de l'ordre de 10% dans les conditions normales. Elle peut

être améliorée à quelques pourcent par l'utilisation de standards. L'épaisseur de la zone analysée dépend de l'énergie des électrons lors du bombardement et de la densité du dépôt. Si l'énergie du faisceau est très élevée, ou l'épaisseur du film trop faible, le substrat peut être lui aussi analysé et sa contribution doit être soustraite.

Cette technique est caractérisée par sa simplicité, sa rapidité ainsi que par sa capacité à sonder le volume du matériau contrairement à l'XPS qui est une technique d'analyse de surface. Par contre l'analyse EDX ne donne pas de renseignements sur les liaisons chimiques dans le matériau.

Les résultats EDX présentés dans ce travail ont été obtenus en balayant l'image MEB d'agrandissement 5000 avec un faisceau d'électron ayant une tension d'accélération de 10 kV et un temps mort de 20 – 22 % pour un temps d'acquisition total de 120 s. Les spectres EDX ont été analysés en utilisant le logiciel NSS 3 de Thermo Scientific.

IV.4- Caractérisation des couches par FTIR

La spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier ou FTIR (Fourier Transformed Infra-Red) est une technique de caractérisation qui permet d'analyser la nature des liaisons chimiques présentes dans un matériau. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. En effet, lorsque l'énergie apportée par un faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et l'intensité transmise est donc réduite. La position des bandes d'absorption obtenues dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

Le spectromètre utilisé dans ce travail est un QS500 de la société Biorad utilisant un laser HeNe de longueur d'onde de 632,8 nm et de puissance maximale de 5 mW. La résolution de cet appareil est de 2 cm^{-1} . Les spectres sont obtenus à partir de 32 mesures successives. La plage de fréquences balayée couvre le domaine infrarouge moyen ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$).

V- Détermination des températures de cristallisation des couches

Pour déterminer les températures de cristallisation des couches déposées deux techniques ont été utilisées dans ce travail : la réflectométrie optique et la mesure de résistivité (méthodes des 4 pointes). Ces deux techniques sont décrites brièvement ci après.

V.1- La réflectométrie optique en température

La réflectométrie permet de suivre l'évolution de la réflectivité optique d'un échantillon en fonction de la température. Le dispositif expérimental est présenté dans la

figure 2.12. Un faisceau laser de 0,5 mm de diamètre et de longueur d'onde 670 nm est envoyé sur l'échantillon placé sur une plaque chauffante. Le faisceau réfléchi par l'échantillon est détecté par un photo-détecteur et est comparé au faisceau incident. Il est alors possible de calculer la réflectivité de l'échantillon. Les rampes de montée et descente en température peuvent être contrôlées entre 2 °C/min et 20 °C/min. Toute l'expérience est effectuée sous une atmosphère d'argon afin de limiter l'oxydation de l'échantillon sous l'effet de la température. Une augmentation significative de la réflectivité de l'échantillon à une température T est une indication de sa cristallisation. La température de cristallisation T_c est alors déterminée comme étant le maximum de la dérivée de la courbe de réflectivité obtenue.

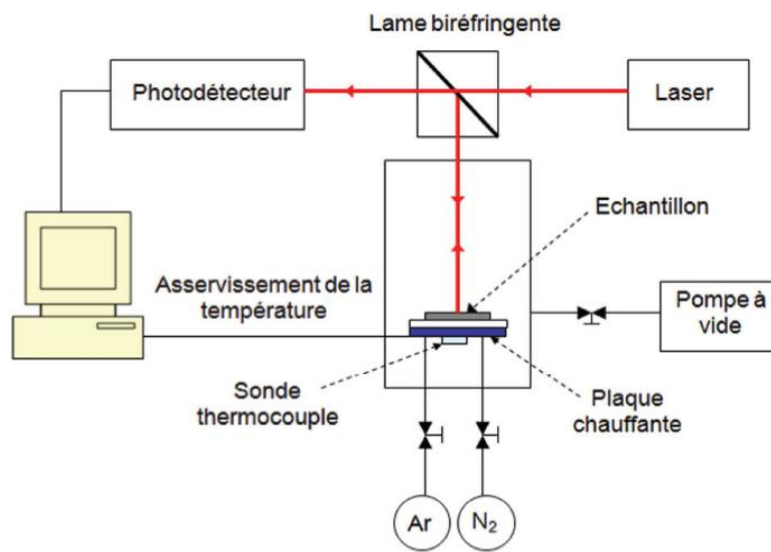


Figure 2. 12: Schéma du dispositif expérimental du réflectomètre optique

V.2- Mesure de la résistivité (méthode 4 pointes) en température

Pour les mesures de résistivité, les matériaux à changement de phase ont été déposés sur un substrat isolant (500nm SiO₂ thermique sur substrat Si). La résistivité électrique d'un matériau en couche mince peut être déterminée par la mesure de sa résistance carrée. Pour cela quatre pointes équidistantes, espacées d'une distance s , sont posées à la surface de l'échantillon. Les deux pointes extérieures imposent le courant I , tandis que les deux pointes intérieures mesurent la tension V correspondante. Pour que la mesure soit valable, la distance s entre les pointes doit être fortement supérieure à l'épaisseur du film et être très inférieure à la longueur de l'échantillon. Le schéma de principe est donné en figure 2.13. La résistance carrée se calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$R_{\text{carré}} (\Omega) = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{V}{I} \approx 4,53 \cdot \frac{V}{I} \quad \text{Eq.2-11}$$

avec V la tension en Volt et I l'intensité en A

La résistivité se déduit de la résistance carrée en la multipliant par l'épaisseur du film considéré.

$$\rho (\Omega \cdot \text{cm}) = R_{\text{carré}} \times e \quad \text{Eq.2-12}$$

avec e l'épaisseur en cm

Pour suivre l'évolution de la résistivité des couches déposées en fonction de la température, l'échantillon est placé sur une plaque chauffante et des mesures $R_{\text{carré}}$ sont réalisées au cours du chauffage. L'expérience est effectuée sous une atmosphère de N_2 pour limiter l'oxydation de l'échantillon. Différentes vitesses de chauffage et de refroidissement contrôlées entre $1^\circ\text{C}/\text{min}$ et $30^\circ\text{C}/\text{min}$ peuvent être appliquées. Le dispositif expérimental dont nous disposons permet un chauffage jusqu'à une température de 600°C .

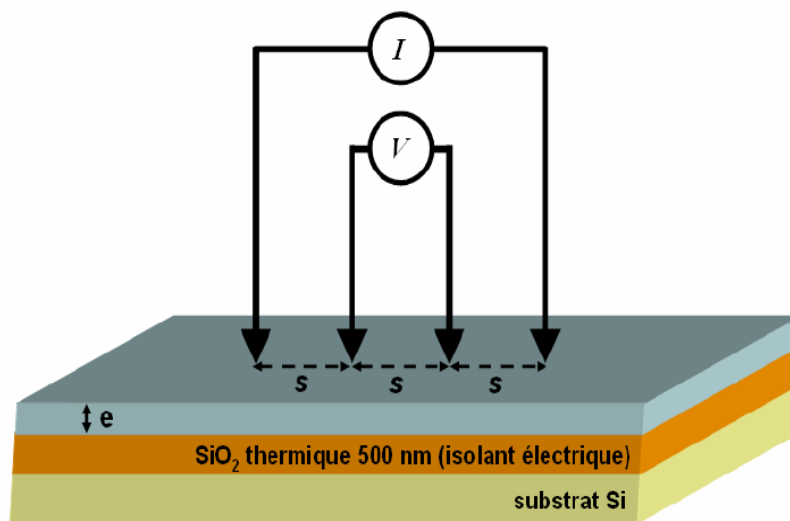


Figure 2. 13: Principe de la mesure de résistivité par méthode 4 pointes

Une diminution brusque de la résistivité de l'échantillon à une température T est une indication de sa cristallisation. Comme dans le cas des mesures de réflectivité, la température de cristallisation T_c est déterminée comme étant le maximum de la dérivée de la courbe de résistivité obtenue.

Chapitre 3 : Dépôt du composé binaire GeTe par PE-MOCVD

Ce chapitre est consacré aux dépôts de couches minces de Ge, Te et du composé binaire GeTe par PE-MOCVD à partir des précurseurs organométalliques TDMAGe et DIPTe. Dans un premier temps, le Ge et le Te sont déposés séparément dans le but de mieux comprendre les mécanismes de dissociation de chacun des deux précurseurs dans le plasma. Ensuite, nous nous sommes focalisés sur la détermination des conditions d'injection nécessaires pour l'obtention d'une couche de GeTe stœchiométrique. Une fois nos conditions de dépôt référence définies, une analyse de la composition chimique, de la morphologie et des propriétés de changement de phase de la couche GeTe obtenue est réalisée.

I- Dépôt de couches minces de Ge

Dans un premier temps, nous avons déposé une couche mince de Ge en injectant le précurseur de Ge (TDMAGe) dans un plasma Ar + H₂. Les conditions de dépôt et les paramètres d'injection sont résumés dans les tableaux 3.1 et 3.2.

$t_{\text{dépôt}}$ (s)	$d_{\text{sub-douche}}$ (cm)	T_{sub} (°C)	T_{shower} (°C)	P_{RF} (W)	P (Torr)	D_{Ar} (sccm)	D_{H_2} (sccm)
300	1,52	160	65	200	5	500	500

Tableau 3.1 : Conditions de dépôt utilisées pour un dépôt d'une couche mince de Ge avec $t_{\text{dépôt}}$ la durée du dépôt, $d_{\text{sub-douche}}$ la distance entre le porte-substrat et la douche de répartition, T_{sub} la température du porte-substrat, T_{shower} la température de la douche de répartition, P_{RF} la puissance RF appliquée au plasma, P la pression de la chambre de dépôt, D_{Ar} et D_{H_2} les débits d'argon et d'hydrogène.

Injecteur (Ge)			
$f_{\text{inj.}}$ (Hz)	$t_{\text{ON}}^{\text{liq}}$ (ms)	$t_{\text{ON}}^{\text{mélange}}$ (ms)	P_{inj} (bar)
0,4	2	50	2,5

Tableau 3.2 : Paramètres d'injection utilisés pour un dépôt de Ge avec f_{inj} la fréquence d'injection, $t_{\text{ON}}^{\text{liq}}$ le temps d'ouverture de l'injecteur liquide, $t_{\text{ON}}^{\text{mélange}}$ le temps d'ouverture de l'injecteur mélange et P_{inj} la pression dans la chambre de mélange.

Tous les dépôts de ce chapitre sont réalisés dans un plasma Ar + H₂ avec le porte substrat à 160 °C. Le choix du mélange de gaz Ar + H₂ est basé sur les deux critères suivants :

- Une bonne dissociation des précurseurs organométalliques doit être assurée dans le plasma, d'où le choix de l'argon dont le rôle est de fournir les électrons nécessaires à une dissociation par impact électronique.
- Une forte contamination en carbone, due à l'incorporation des fragments organiques issus de la dissociation des précurseurs dans le plasma, est attendue dans les couches déposées. Ainsi, il est nécessaire d'ajouter un gaz réducteur tel que l'hydrogène pour permettre la recombinaison des sous-produits de réaction en produits volatils facilement évacuables par le système de pompage.

Les réactions de dissociation des précurseurs se produisant essentiellement dans le plasma et non à la surface du substrat, la température des dépôts peut être réduite à des valeurs inférieures à celles utilisées dans les procédés MOCVD thermiques. Etant donné que le but final est d'obtenir un dépôt de GeTe à l'état amorphe, nous avons fixé la température du substrat à 160°C, une valeur inférieure de 20°C à la température de cristallisation généralement reportée dans la littérature pour le composé GeTe non dopé [125]. Les substrats utilisés pour ces dépôts sont des plaques de Si (100) n'ayant subi aucun traitement de surface particulier avant dépôt (présence d'une couche de quelques nm d'oxyde natif en surface).

I.1- Analyse du plasma de dépôt et de la composition chimique des couches de Ge : vers la compréhension des mécanismes de croissance

I.1.1- Analyse du plasma de dépôt par spectroscopie d'émission optique (OES)

L'analyse du plasma de dépôt par spectroscopie d'émission optique (**OES** pour **O**ptical **E**mission **S**pectroscopy) est un outil important pour la compréhension des réactions ayant lieu pendant le procédé. En effet, le spectre d'émission optique enregistré pendant le dépôt nous permet d'identifier une partie des espèces issues de la dissociation des précurseurs dans le plasma et donc de remonter aux réactions qui pourraient se produire pendant le dépôt.

Afin de faciliter l'identification des raies caractéristiques de chacun des précurseurs, nous nous sommes servis du spectre d'émission optique d'un plasma Ar + H₂ comme spectre de référence (parois du réacteur nettoyées). Nous notons que le plasma Ar + H₂ a été généré dans les mêmes conditions expérimentales que celui des dépôts (tableau 3.1) mais sans faire fonctionner l'injecteur du précurseur Ge. Les figures 3.1 (a) et (b) montrent les spectres OES du plasma Ar + H₂ dans les domaines 200 – 650 nm et 650 – 800 nm. Le spectre a été divisé en 2 parties pour mieux identifier les raies à faibles intensités entre 200 et 650 nm. Nous identifions sur ce spectre les différentes raies d'émissions caractéristiques de l'Ar (principalement entre 700 et 800 nm), les 3 premières raies de Balmer H_α, H_β et H_γ à

respectivement 656,3 nm, 486,1 nm et 434,0 nm ainsi que les émissions d'hydrogène moléculaire : le système G-B entre 453 et 464 nm et les bandes de Fulcher entre 580 et 650 nm. Le tableau 3.3 résume toutes les raies observées sur ce spectre référence.

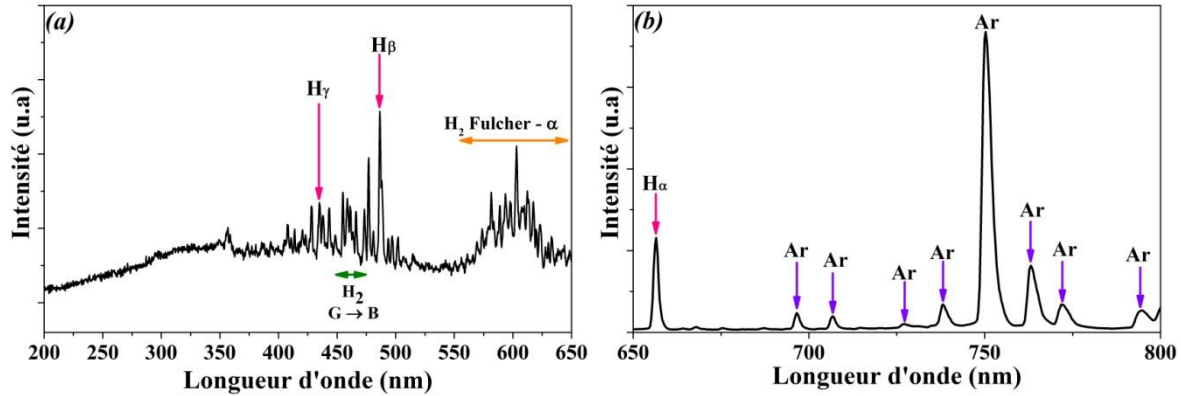


Figure 3.1 : Spectre d'émission optique d'un plasma Ar + H₂ (a) entre 200 et 650nm et (b) entre 650 et 800 nm

Espèce	Transition	Nom du système	Position spectrale (nm)	Ref
Ar		Ar	696,5 / 706,7 / 727,3 / 738,4 / 750,4 / 763,5 / 772,3 / 794,8 nm	[126], [127]
H	$n (>2) \rightarrow n = 2$	Raies de Balmer	656,3nm (H _α) ; 486,1nm (H _β) ; 434,0nm (H _γ)	[128], [129]
H ₂	$G^1\Sigma_g^+ - B^1\Sigma_u^+$	G → B	453-464nm	[128]
	$d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$	Fulcher-α	580-650nm	[128], [129]

Tableau 3. 3 : Les principales raies d'émission identifiées dans le plasma Ar+H₂ référence et leurs caractéristiques spectrales

Le spectre d'émission optique enregistré pendant le dépôt de la couche de Ge est présenté à la figure 3.2. Par comparaison avec le spectre OES référence sans injection de Ge, nous observons l'apparition de 3 bandes larges à 358, 387 et 420 nm. Ces bandes regroupent plusieurs raies d'émission de CN. Malheureusement la résolution du spectromètre ne nous permet pas de distinguer chacune de ces raies. A titre d'exemple, la bande à 387 nm est formée par les raies de CN (0,0), (1,1) et (2,2) à respectivement 388,3 - 387,1 et 386,2 nm [130]. Nous observons aussi l'apparition des raies à 501,6 - 587,6 et 667,8 nm relative à

l'émission optique de l'hélium (gaz vecteur introduit dans le plasma avec le précurseur) [131].

La signature des raies caractéristiques de CN dans le plasma de dépôt de Ge n'est pas étonnante compte-tenu de la présence de ce type de liaison dans la molécule du précurseur TDMAGe. Par contre ce qui est surprenant c'est l'absence des raies de Ge atomique attendues à 265,1 et 303,9 nm [130], [132].

L'absence des raies d'émission des espèces sur le spectre OES n'implique pas leur absence de la phase plasma : des espèces dans l'état fondamental ou dans des états excités non radiatifs peuvent exister dans la phase plasma. Cependant, l'absence des raies d'émissions de Ge dans nos conditions expérimentales est due à l'absence du Ge atomique dans la phase gazeuse. En effet, lors du plasma de nettoyage de la chambre de dépôt réalisé après le dépôt d'une couche de Ge, nous avons observé les raies d'émission de Ge sur le spectre OES (figure 3.3). Nous notons que les plasmas de nettoyage utilisés sont générés dans les mêmes conditions que celles d'un plasma de dépôt mais sans introduction de précurseurs (tableau 3.1). Ceci montre que dans nos conditions plasma, le Ge excité subit une désexcitation radiative et les raies d'émission de Ge peuvent être observées sur le spectre. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que le précurseur TDMAGe n'est pas complètement dissocié dans le plasma Ar + H₂ et que le Ge atomique n'est pas libéré dans la phase gazeuse.

Nous remarquons aussi que lorsque le précurseur TDMAGe est injecté dans le plasma, l'intensité des raies d'Ar et celle de H_α diminuent. La diminution de l'intensité des raies d'Ar pourrait être due à un changement de la densité électronique du plasma ou à une variation de la température électronique de ce dernier. La baisse de l'intensité des raies d'hydrogène pourrait être liée soit à une dissociation moins efficace des molécules d'hydrogène due aux variations de la densité et de la température électronique du plasma, soit à l'implication des atomes d'hydrogène dans les réactions se produisant lors du dépôt, soit aux deux effets combinés.

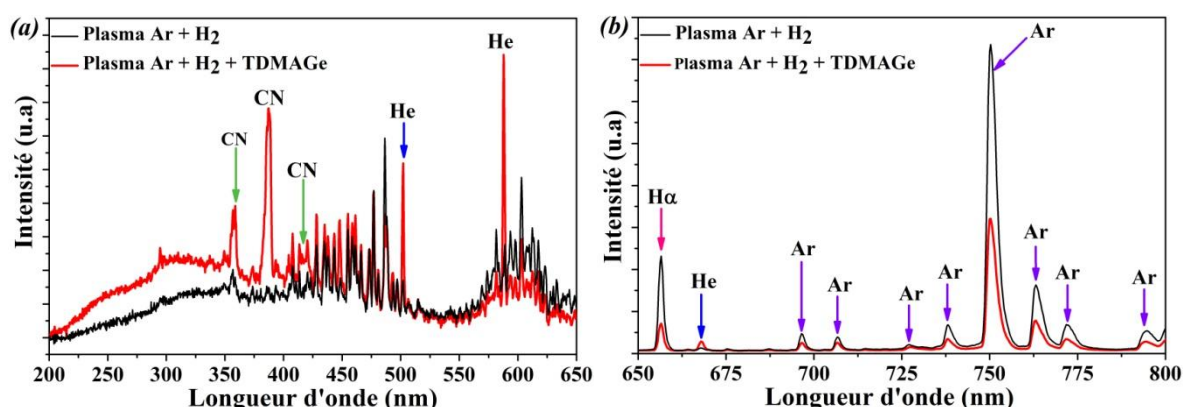


Figure 3.2 : Spectres OES d'un plasma Ar + H₂ + TDMAGe acquis pendant le dépôt d'une couche de germanium et d'un plasma Ar + H₂ de référence enregistrés entre (a) 200 - 650 nm et (b) 650 - 800nm

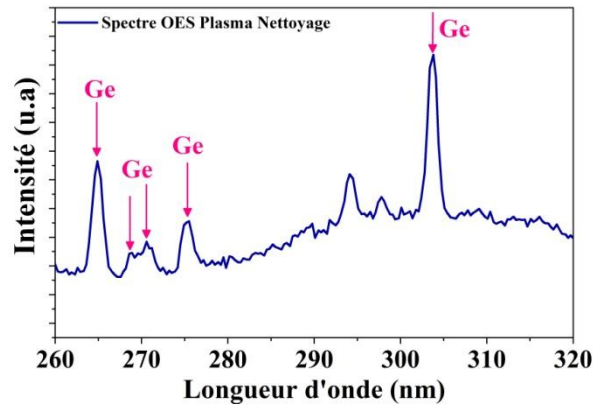


Figure 3.3 : Spectre OES entre 260 et 320 nm d'un plasma de nettoyage Ar + H₂ réalisé après un dépôt d'une couche mince de Ge

L'évolution de l'intensité de la raie d'Ar à 750,4 nm $I_{Ar}^{750,4nm}$ ainsi que celle des rapports $I_{CN}^{387nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$ et $I_{H\alpha}^{656,3nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$ en fonction du temps sont tracées à la figure 3.4. Les intensités de CN (387nm) et d'H α (656,3 nm) sont normalisées à la raie d'Ar (750,4 nm) afin de s'affranchir de la distribution en énergie qui n'est pas connue et de pouvoir ainsi corréler les variations d'intensités à des variations de la densité des espèces concernées. Comme le montre la figure 3.4, l'intensité de la raie d'Ar et le rapport d'intensité des raies ne sont pas constant en fonction du temps. Nous observons des oscillations périodiques d'une fréquence de 0,4 Hz correspondant à la fréquence d'injection de Ge. En effet, en injectant le précurseur dans le plasma (l'injection est repérée par la chute brutale des raies d'Ar et d'H), les réactions de dissociation se produisent et la concentration de CN, un des produits issu de ces réactions, commence à augmenter dans le plasma. Après quelques millisecondes, la phase plasma s'appauvrit progressivement en précurseur ce qui explique la croissance progressive de l'intensité des raies d'argon et d'hydrogène. Dans le même temps, le CN est éliminé progressivement de la phase gazeuse et donc son émission dans le plasma chute. A chaque injection, ce même cycle se répète donnant lieu aux oscillations observées à la fréquence de 0,4 Hz.

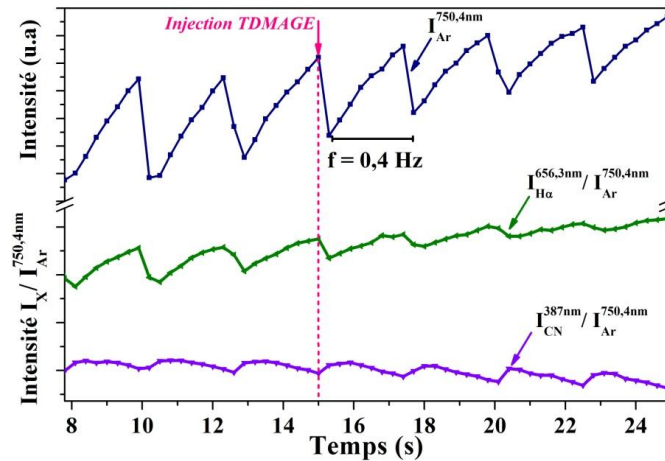


Figure 3.4 : Evolution de l'intensité OES de la raie d'Ar ($I_{Ar}^{750,4nm}$) et des rapports $I_{CN}^{387nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$ et $I_{H\alpha}^{656,3nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$ pendant le dépôt d'une couche de germanium dans un plasma Ar + H₂

1.1.2 - Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

A la fin du procédé de dépôt de Ge, l'échantillon est transféré vers la chambre d'analyse XPS pour être caractérisé, en utilisant la valise de transfert sous vide décrite dans le chapitre 2 (section II). Le spectre XPS alors obtenu dans le domaine énergétique entre 0 et 800 eV est présenté en figure 3.5. A l'exception du pic de carbone identifié à une énergie de liaison $E_{\text{C}1s} = 284,7$ eV, tous les pics présents sur le spectre sont des pics caractéristiques du Ge (pics Ge3d, Ge3p, Ge3s ainsi que les pics Auger du Ge noté Ge LMM). Aucune trace d'oxygène n'est détectée ce qui confirme l'efficacité du transfert par la valise. L'azote, présent dans la molécule du précurseur TDMAGe, est difficilement identifiable sur le spectre. En effet, la section efficace de photoémission de N est faible ($SF^{\text{N}1s} = 1,8$) et donc pour de faibles quantités, le pic d'azote est difficilement identifiable au milieu des pics Auger du germanium qui se trouvent à proximité. L'absence du pic de Si ($E_{\text{Si}2p} = 99$ eV) est une indication que le film recouvre toute la surface du substrat avec une épaisseur supérieure à 10 nm, qui correspond à la profondeur analysée en XPS. Nous pouvons donc en déduire qu'une couche de Ge a été déposée dans les conditions de dépôt sélectionnées.

Dans le but de quantifier le pourcentage atomique de chacun des éléments présents dans la couche et afin de mieux connaître les environnements chimiques, les pics Ge3d (entre 27 et 33 eV), C1s (entre 281 et 288 eV) et N1s (entre 396 et 401 eV) ont été enregistrés avec une meilleure résolution. Les pics Ge3d, C1s et N1s obtenus ainsi que leurs ajustements sont présentés aux figures 3.6 (a), (b) et (c).

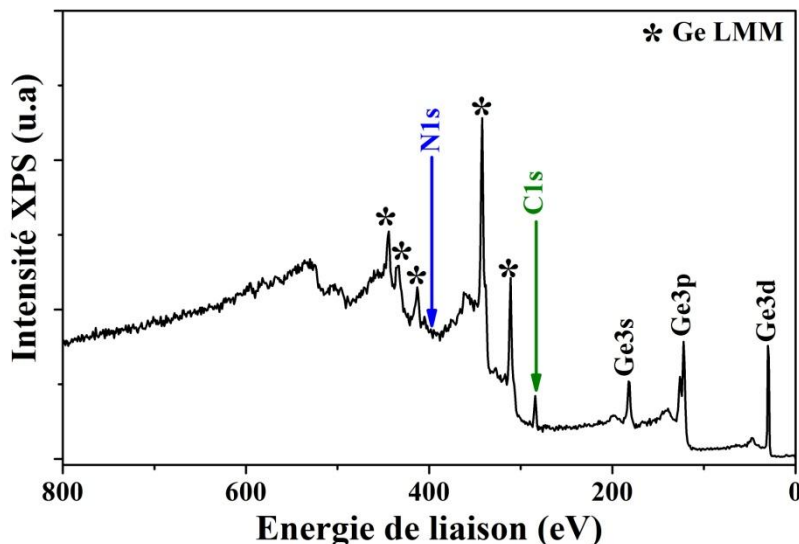


Figure 3.5 : Spectre XPS entre 0 et 800 eV d'une couche de Ge déposée dans les conditions de dépôt et d'injection détaillées dans les tableaux 3.1 et 3.2

L'ajustement du pic Ge3d met en évidence la présence d'un premier doublet ($E_{\text{Ge}3d5/2} = 29,4$ eV, $E_{\text{Ge}3d3/2} = 30$ eV) correspondant à une liaison Ge – Ge [133] et un deuxième doublet à plus haute énergie ($E_{\text{Ge}3d5/2} = 29,7$ eV, $E_{\text{Ge}3d3/2} = 30,3$ eV) correspondant à une liaison Ge – C [134]. En effet, l'électronégativité de Ge et C sur l'échelle de Pauling est

respectivement de 2,01 et 2,55 et une liaison du Ge avec un élément plus électronégatif induit un décalage du pic de Ge vers les hautes énergies. Le spectre simulé est obtenu en imposant un rapport de 2/3 entre les aires des deux pics de chaque doublet (aire du pic $\text{Ge}3d_{3/2} = 2/3$ aire du pic $\text{Ge}3d_{5/2}$) et un écart en énergie théorique entre les 2 pics du doublet de 0,6 eV. Celui-ci correspond bien au spectre expérimental ce qui signifie qu'aucune contribution supplémentaire n'est nécessaire.

L'ajustement du pic C1s présenté à la figure 3.6 (b) nécessite l'ajout de 2 composantes. La première composante à 284,7 eV est due à la pollution surfacique inévitable même avec le système de transfert adopté [135]. La deuxième contribution à 283,7 eV est relative à un environnement moins électronégatif que le carbone : le germanium. Ceci confirme la présence dans les couches de Ge d'une liaison C—Ge issue de la dissociation du précurseur TDMAGe.

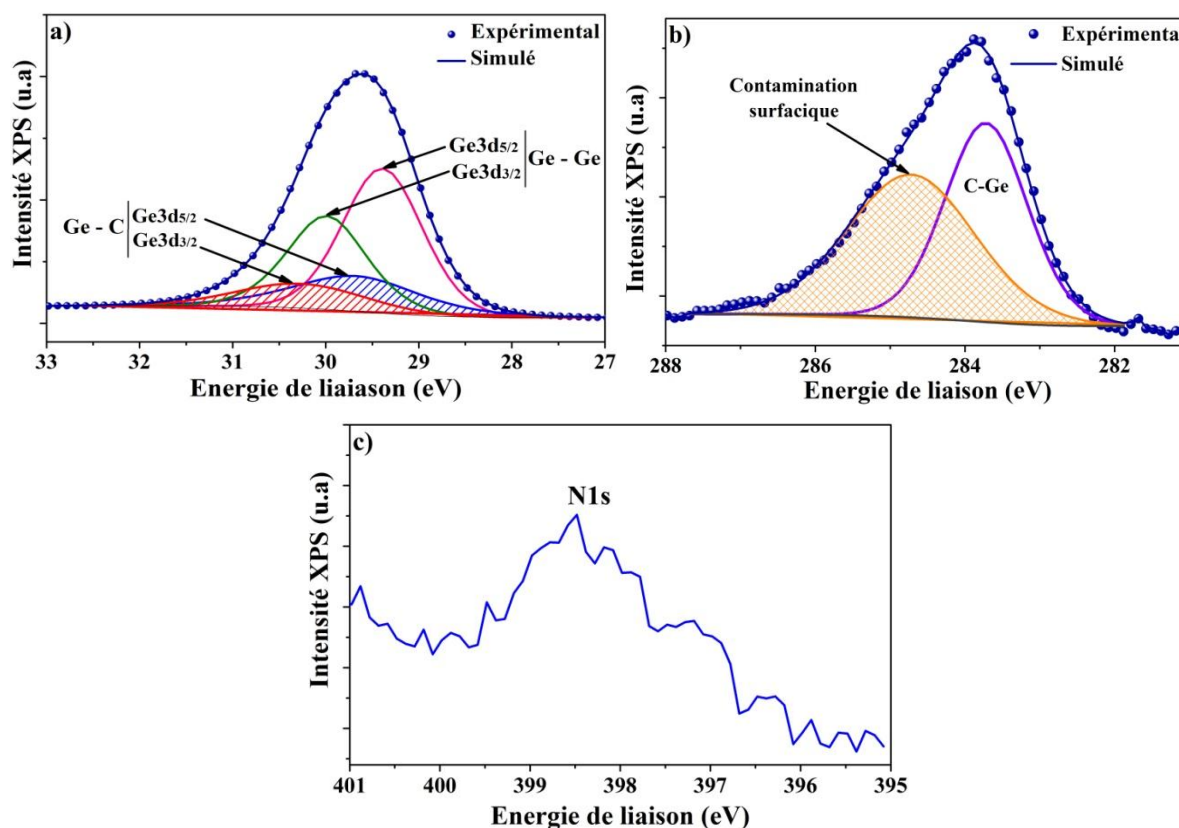


Figure 3.6 : Pics XPS d'une couche de Ge déposée dans les conditions de dépôt et d'injection détaillées dans les tableaux 3.1 et 3.2 : (a) pic $\text{Ge}3d$ expérimental et son ajustement à l'aide de deux doublets correspondants aux liaisons Ge—Ge et Ge—C, dans la région entre 27 et 33 eV (b) le pic $\text{C}1s$ expérimental et son ajustement à l'aide de deux contributions $C_{\text{pollution}}$ et C—Ge, dans la région entre 281 et 288 eV (c) pic $\text{N}1s$ dans la région entre 395 et 401 eV

Sur la figure 3.6 (c), un très faible pic d'azote autour de 398 eV est observé. Compte tenu de sa faible intensité, l'ajustement de ce pic est très difficile. Néanmoins l'asymétrie du pic montre que l'azote piégé dans la couche de Ge pourrait avoir plusieurs environnements de liaisons. L'azote peut être donc sous forme de N_2 , C–N ou Ge–N mais sa présence reste à l'état de traces. Cette faible contamination en azote provient de la dissociation du précurseur de Ge.

La présence de liaisons Ge – C et l'absence de liaisons Ge – N dans la couche déposée est surprenante compte tenu que le précurseur de Ge renferme des liaisons du type Ge – NCH_x et non pas de liaisons Ge – C. Généralement, dans les procédés PECVD, nous retrouvons dans les couches déposées les mêmes liaisons chimiques que celles présentes dans les précurseurs, dû à l'incorporation directe des fragments issus de leur dissociation [136]. Ceci suggère que des réactions de recombinaison se produisent soit dans le volume du plasma soit à la surface de la couche pour former ces liaisons Ge – C. Lors du dépôt de couches minces de TiN par PE-ALD à partir du précurseur TDMAT ($Ti[N(CH_3)_2]_4$), il a été montré que des réactions de transposition entre le carbone et l'azote se produisent par effet du plasma d'hydrogène et conduisent à la formation de liaisons Ti – C [137]. Des réactions similaires peuvent alors se produire pendant la dissociation du précurseur TDMAGE dans le plasma $Ar + H_2$ créant ainsi des liaisons Ge – C.

Les résultats d'ajustement des pics XPS nous permettent de calculer une concentration relative de chacun des éléments identifiés. Afin de s'affranchir de la pollution carbonée en surface et de mesurer plus précisément la quantité de carbone présente dans le film et issue de la dissociation des précurseurs, la surface a été soumise pendant 200s à une légère abrasion avec des ions Ar^+ générés à l'aide du canon ionique de la chambre XPS. Le courant d'émission et la tension d'accélération ont été fixés respectivement à 0,5 μA et 0,5 kV (valeurs minimums imposées par l'équipement) afin de limiter tout endommagement de la surface du matériau. La figure 3.7 montre le pic C1s avant et après abrasion. Après abrasion, la contribution à 284,7 eV est toujours présente même si son intensité a diminué. Pour vérifier que cette procédure d'abrasion est suffisante, nous avons augmenté le temps d'abrasion mais le résultat reste identique. Ceci suggère que cette contribution n'est pas uniquement due à la pollution surfacique mais aussi à la présence dans la couche de Ge déposée de liaisons du type C – C ou C – H issues de la dissociation du précurseur de Ge dans le plasma.

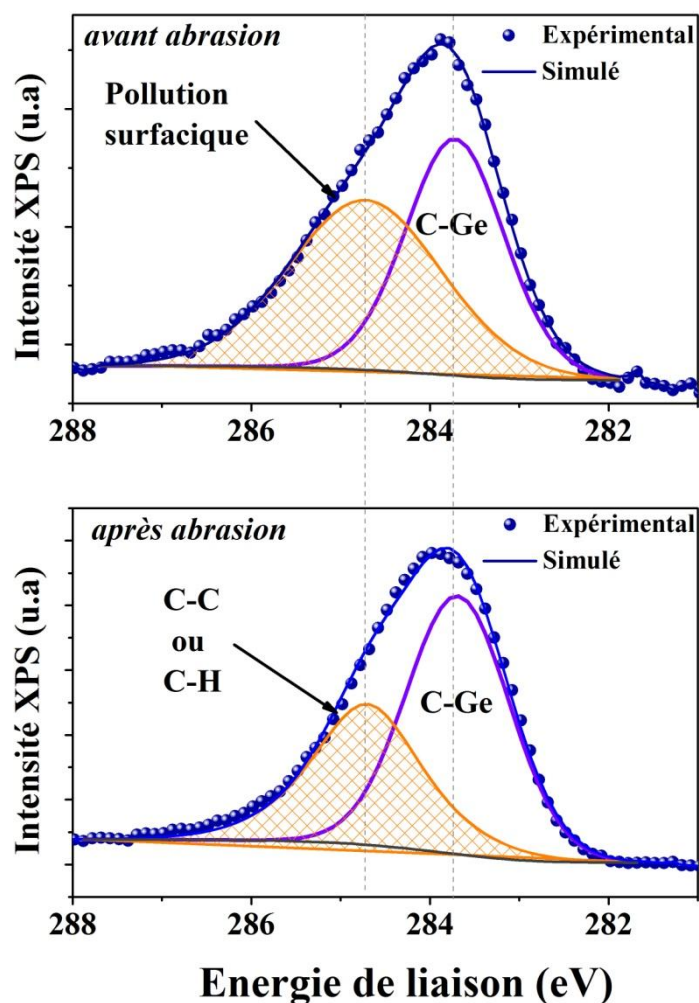


Figure 3.7 : Ajustement du pic XPS C1s avant et après abrasion de 200s à 0,5 μ A et 0,5 kV

Les pourcentages atomiques alors calculés sont présentés dans le diagramme de la figure 3.8. Avec 31 % de carbone pour 67% de Ge et à peu près 2 % d'azote, ceci révèle une forte incorporation de carbone dans la couche de Ge malgré la présence d'hydrogène dans le plasma. Il faut noter que dans la suite de ce manuscrit, tous les pourcentages en carbone seront les pourcentages mesurés après une abrasion réalisée dans les conditions définies ci-dessus.

Cette analyse XPS montre un dépôt de Ge très riche en carbone, laissant présager une contamination en carbone importante dans les films de GeTe due à la dissociation du précurseur de Ge.

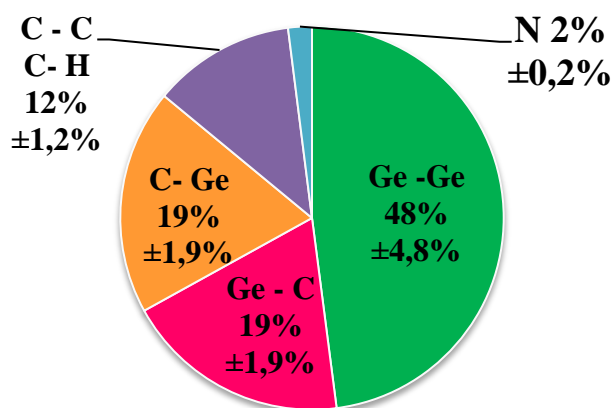


Figure 3. 8 : Concentrations relatives des éléments Ge, C et N obtenues par XPS pour une couche de Ge déposée dans les conditions de dépôt et d'injection détaillées dans les tableaux 3.1 et 3.2

I.1.3 - Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR** pour « *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy* ») ont été réalisées dans le but de mieux connaître les environnements organiques de la couche de germanium déposée. Le spectre FTIR d'un film de Ge d'épaisseur 220 nm, dans le domaine infrarouge moyen ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), obtenu après soustraction du spectre d'absorption du substrat de silicium est présenté à la figure 3.9.

Le spectre FTIR met en évidence la présence de plusieurs bandes d'absorption à 623 ; 980 ; 1435 ; 1550 ; 1940 , 2900 et 3300 cm^{-1} . La bande à 623 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'élongations des liaisons Ge – C [125], [134], [138]–[140] ce qui est en accord avec les résultats obtenus en XPS ; celle à 980 cm^{-1} correspond à des liaisons C-C liées à Ge [138]. Les bandes d'absorption à 1435 cm^{-1} et 1550 cm^{-1} sont respectivement relatives aux vibrations de CH_2 [138] et C=C [138]. La présence d'une bande d'absorption vers 1940 cm^{-1} met en évidence la présence dans la couche de germanium de liaisons Ge – H [138], [139]. La bande à 2900 cm^{-1} est une caractéristique des vibrations d'élongation de C–H [138], [139]. La bande d'absorption de très faible intensité observée vers 3300 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongations des molécules d'eau adsorbées à la surface de l'échantillon [141]. Il faut noter que les mêmes environnements chimiques ont été identifiés pour le dépôt de couches de carbure de germanium hydrogénés à partir d'un précurseur organométallique, le tétra-éthylgermanium, dans un plasma argon [138]. Cette analyse FTIR confirme les résultats obtenus en XPS sur la présence de liaison Ge – C, C – C et C – H et fournit des informations supplémentaires sur la présence de liaisons C = C et Ge – H qui ne peuvent pas être discernées en XPS. Nous notons que le coefficient d'absorption à 1550 cm^{-1} de la liaison C=C est très faible, donc la présence d'un pic d'absorption signifie qu'une quantité importante est présente dans la couche.

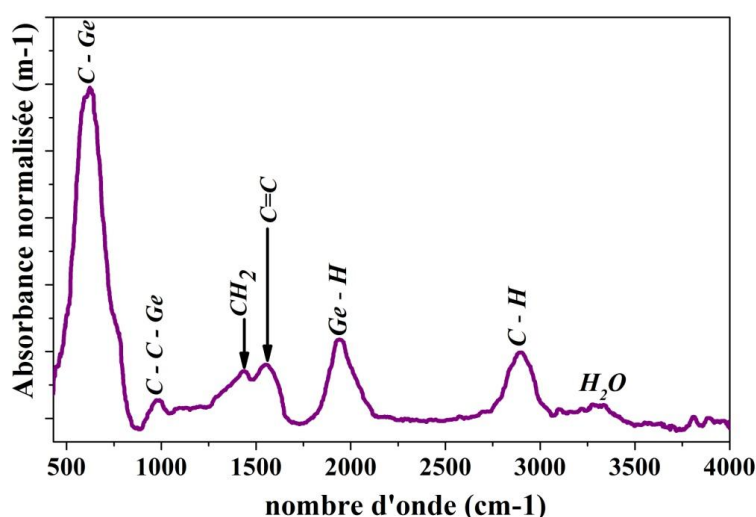
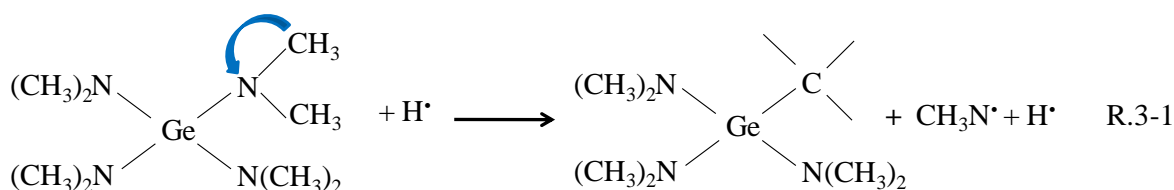


Figure 3.9 : Spectre FTIR de la couche de germanium déposée dans les conditions de dépôt et d'injection détaillées dans les tableaux 3.1 et 3.2 pour un temps plus long ($t = 15$ min)

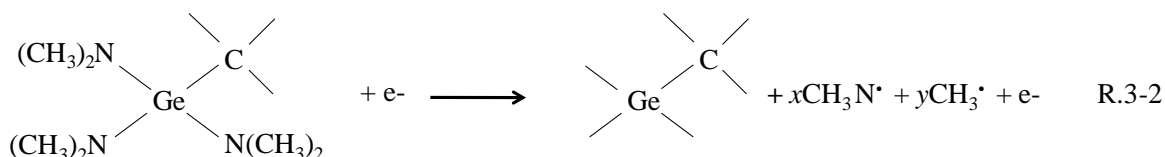
1.1.4- Mécanismes de dissociation proposés

Pour résumer, les analyses OES montrent que les atomes d'hydrogène pourraient jouer un rôle dans la dissociation du précurseur TDMAGe et que ce dernier n'est pas complètement dissocié dans le plasma (absence d'émission optique de Ge dans le plasma). Les résultats des analyses XPS et FTIR confirment la présence de liaison Ge – C, l'absence de liaison Ge – N ainsi que la présence de liaison C – H et C=C dans les couches de germanium. L'analyse FTIR met aussi en évidence la présence de liaisons Ge – H non discernable par XPS. En tenant compte de toutes ces données, nous pouvons proposer un mécanisme de dissociation du précurseur TDMAGe dans un plasma Ar + H₂ :

- *Réaction (1) : réaction de transposition sous l'effet des radicaux H.* Cette réaction est à l'origine de la formation des liaisons Ge – C dans les couches de Ge.



- *Réaction (2) : dissociation du précurseur TDMAGe.* Les groupements amines n'ayant pas subi de réactions de transposition se dissocient dans le plasma. Généralement dans un plasma de haute densité généré à basse pression, les réactions de dissociation des précurseurs se font principalement par impact électronique. Cependant dans notre procédé à haute pression ($P > 1$ Torr), la dissociation peut se faire par impact électronique ou par les radicaux H.



Nous notons que les produits de cette réaction de dissociation ne sont pas limités aux radicaux CH_3^\bullet et $\text{CH}_3\text{N}^\bullet$. D'autres radicaux peuvent aussi être produits comme par exemple $\text{CH}_3\text{NH}^\bullet$, CH^\bullet , C^\bullet etc.

- *Réaction (3)*: réaction de dissociation des radicaux $\text{CH}_3\text{N}^\bullet$ par impact électronique ou par les radicaux H. Cette réaction de dissociation est à l'origine de la formation des radicaux CN dans la phase plasma.



ou



- *Réaction (4)* : l'absence d'azote et de liaisons CN dans la couche de Ge suggère que les radicaux CN sont éliminés de la phase plasma sous forme de produits volatils comme le HCN.



- *Réaction (5)* : Les radicaux CH_3 issus de la dissociation du précurseur sont soit fixés sur les atomes de Ge pour former des liaisons $\text{Ge} - \text{CH}_3$, soit sont éliminés par réactions avec les radicaux H (réaction R.3-5). Les radicaux H peuvent aussi se fixer sur l'atome de Ge et former ainsi des liaisons $\text{Ge} - \text{H}$.



Dans le mécanisme que nous avons proposé ci-dessus, nous estimons que l'élimination des groupements carbonés se produit principalement par réactions en volume du plasma. Néanmoins, l'élimination de ces groupements par les radicaux H peut se produire par des réactions de surface.

I.2- Morphologie des couches de germanium

Les images MEB réalisées sur un morceau de substrat, présenté à la figure 3.10 révèlent un dépôt continu et peu rugueux de Ge. Le film est homogène sur toute la surface du substrat avec une épaisseur de 75 nm soit une vitesse de dépôt de 15 nm/min.

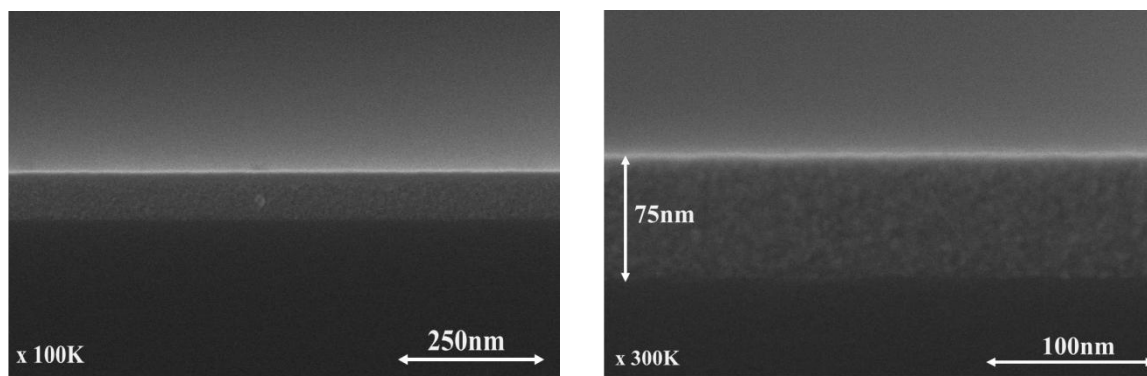


Figure 3. 10 : Images MEB d'une couche de Ge déposée par PE-MOCVD à partir des conditions de dépôt et d'injection détaillées dans les tableaux 3.1 et 3.2

II- Dépôt de couches minces de Tellure

Dans un deuxième temps nous avons déposé une couche mince de Te dans les mêmes conditions de dépôt que celles utilisées précédemment pour le dépôt de Ge (tableau 3.1). Le précurseur DIPTe ($\text{Te}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$) est donc injecté à une faible fréquence dans un plasma Ar + H_2 . Les conditions d'injection du précurseur Te sont résumées dans le tableau 3.4.

Injecteur (Te)			
$f_{inj.} \text{ (Hz)}$	$t_{ON}^{liq} \text{ (ms)}$	$t_{ON}^{mélange} \text{ (ms)}$	$P_{inj} \text{ (bar)}$
0,5	2	50	2,5

Tableau 3.4 : Paramètres d'injection utilisés pour un dépôt de Te avec f_{inj} la fréquence d'injection, t_{ON}^{liq} le temps d'ouverture de l'injecteur liquide, $t_{ON}^{mélange}$ le temps d'ouverture de l'injecteur mélange et P_{inj} la pression dans la chambre de mélange.

II.1- Analyse du plasma de dépôt et de la composition chimique des couches de Te : vers la compréhension des mécanismes de croissance

II.1.1- Analyse du plasma de dépôt de Te par spectroscopie d'émission optique (OES)

En injectant le précurseur DIPTe dans le plasma, des raies à 225,9, 238,6 et 253 nm caractéristiques des émissions optiques de Te atomique [132], ainsi qu'une très faible raie à 666,4 nm, caractéristique de l'hélium, apparaissent sur le spectre d'émission optique (figure 3.11). Aucune autre émission, comme par exemple des émissions de CH (431,4 nm - 388,9 nm), ou C_2 (512,9 nm – 516,5nm), n'a pu être détectée sur le spectre. L'apparition des raies de Te suggère que le tellure atomique est libéré dans la phase plasma suite aux réactions de dissociation du précurseur.

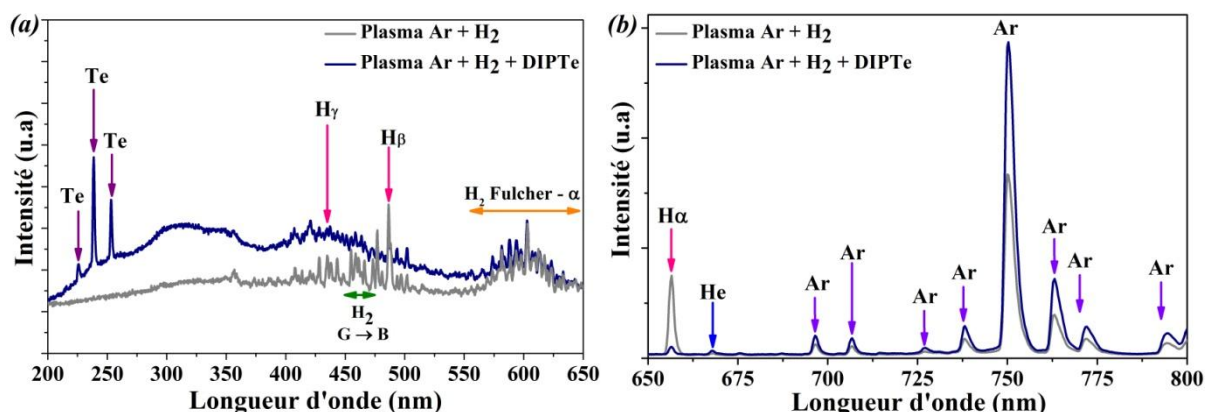


Figure 3.11 : Spectre d'émission optique d'un plasma Ar + H₂ + DIPTe acquis pendant le dépôt d'une couche de tellure et d'un plasma référence Ar + H₂ enregistrés (a) entre 200 et 650 nm et (b) entre 650 et 800nm

En comparant le spectre référence avec le spectre acquis après injection du précurseur de Te, nous remarquons une augmentation de l'intensité des raies d'argon et une chute de l'intensité de la raie d'hydrogène. Cette diminution est une indication sur un éventuel rôle de l'hydrogène dans la dissociation du précurseur de Te.

La figure 3.12 montre l'évolution de l'intensité de la raie d'argon à 750,4 nm ($I_{Ar}^{750,4nm}$) et l'intensité des rapports $I_{H\alpha}^{656,3nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$ et $I_{Te}^{238,6nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$ en fonction du temps de dépôt. L'introduction du précurseur DIPTe induit un changement dans la densité ou la température électronique du plasma et est marquée par une augmentation brusque de l'intensité de la raie d'argon sur le spectre OES. Les radicaux d'hydrogène étant consommés par les réactions se produisant dans le plasma, leur émission optique diminue. Après quelques millisecondes, le plasma commence à s'appauvrir en précurseur : l'intensité de la raie d'argon chute ; l'hydrogène est libéré et donc l'intensité de la raie H_α augmente. A chaque injection, ce même cycle se reproduit créant ainsi des oscillations ayant une fréquence identique à celle de l'injection ($f_{oscillations} = f_{inj} = 0,5$ Hz).

▪ Comparaison avec le précurseur de Ge

La figure 3.13 (a) montre l'évolution de l'intensité de la raie d'Ar ($I_{Ar}^{750,4nm}$) en fonction du temps lors des dépôts de couches de Ge et de Te. Lorsque le précurseur de Ge (TDMAGE) est introduit dans la phase gazeuse, l'intensité de la raie d'Ar chute. *A contrario*, l'introduction du précurseur de Te (DIPTe) induit une augmentation de la raie d'Ar. L'effet d'introduction du précurseur TDMAGE sur les paramètres plasma (densité électronique, température électronique *etc.*), semble être différent de celui obtenu en introduisant le précurseur DIPTe. De plus, l'injection du précurseur de Ge dans le plasma entraîne une augmentation de la raie de CN alors que l'injection du précurseur de Te entraîne une diminution de la raie de Te (figure 3.13 (b)). Nous notons que le CN et le Te sont les produits

issus respectivement de la dissociation des précurseurs de Ge et de Te. Ceci montre un comportement différent des deux précurseurs dans le plasma Ar + H₂ et suggère que le mécanisme de dissociation de Te peut se produire en deux temps. Toutefois, les mécanismes qui se produisent dans le plasma de dépôt sont assez complexes et il est difficile de les déterminer tous à partir d'une analyse de spectroscopie d'émission optique. D'autres techniques de caractérisation comme par exemple la spectroscopie de masse, l'IR du gaz etc. seraient nécessaires afin de mieux comprendre le mécanisme de dissociation exact de chacun des deux précurseurs.

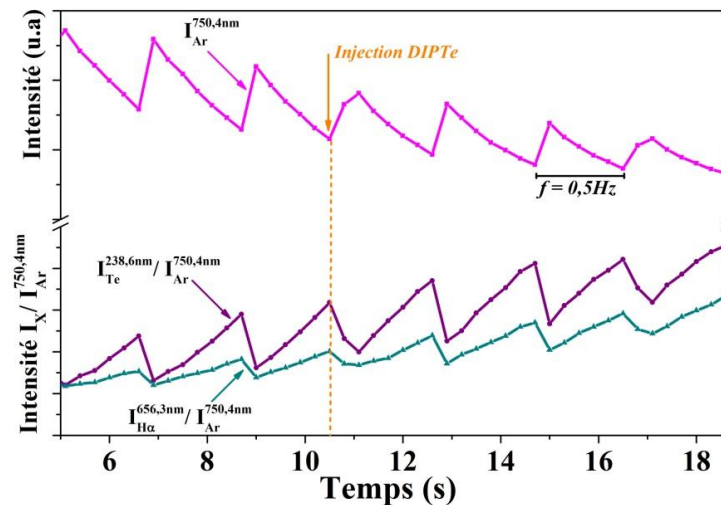


Figure 3. 12 : Evolution de l'intensité de la raie d'Ar $I_{Ar}^{750,4nm}$ et des rapports $I_{Te}^{238,6nm} / I_{Ar}^{750,4nm}$ et $I_{H\alpha}^{656,3nm} / I_{Ar}^{750,4nm}$ pendant le dépôt d'une couche de tellure dans un plasma Ar + H₂

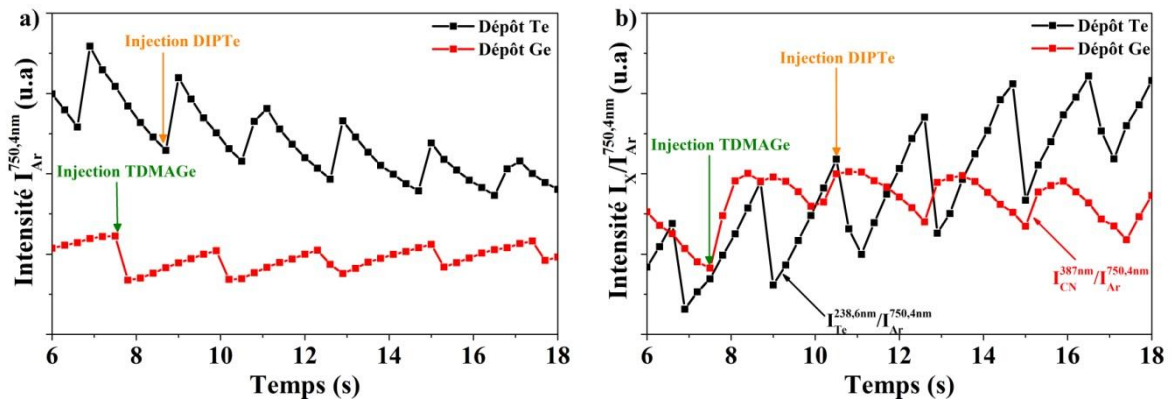


Figure 3. 13 : Evolution de a) l'intensité $I_{Ar}^{750,4nm}$ et b) les rapports d'intensités $I_{Te}^{238,6nm} / I_{Ar}^{750,4nm}$ et $I_{CN}^{387nm} / I_{Ar}^{750,4nm}$ pendant le dépôt de couches Ge et de Te

II.1.2- Composition chimique des couches de Te

La composition chimique de la couche déposée a été ensuite analysée par XPS. Le spectre XPS dans le domaine énergétique entre 0 et 1100 eV (figure 3.14) montre exclusivement des pics caractéristiques du Te. Aucun autre pic n'est détecté. Cependant, le pic de carbone pourrait être noyé dans le bruit de fond du spectre. Nous notons que la

section efficace de photoémission du pic C1s ($SF^{C1s} = 1$) est faible et donc même une quantité importante de carbone donnera un pic d'intensité modéré. Afin de vérifier la présence ou non d'une contamination carbonée en surface, un spectre XPS dans la région entre 280 et 287 eV a été enregistré avec une meilleure résolution. Un pic C1s de très faible intensité à une énergie de liaison de 284,7 eV est alors identifié (figure 3.15 (a)) et il correspond à la contamination carbonée. L'absence de pic du substrat de Si est une indication que la couche de Te recouvre toute la surface du substrat.

Le pic Te4d dans la région entre 38 et 46 eV est présenté à la figure 3.15 (b). Après soustraction de la ligne de base par la méthode de Shirley, deux pics relatifs aux contributions $Te4d_{5/2}$ et $Te4d_{3/2}$ sont mis en évidence. L'ajustement des pics expérimentaux a été réalisé en imposant un rapport d'aire de 2/3 et un écart en énergie de 1,5 eV entre les deux pics du doublet (Aire pic $Te4d_{3/2}$ = 2/3 Aire pic $Te4d_{5/2}$). Dans ces conditions, le spectre simulé correspond bien au spectre expérimental. L'énergie de liaison mesurée pour le pic $Te4d_{5/2}$ est de 40,9 eV et est proche de la valeur théorique d'une liaison Te(-Te) $E_I = 41$ eV [142].

La quantification des éléments après l'ajustement des pics C1s et Te4d révèle un pourcentage atomique de 98 % de Te avec une contamination carbonée en surface d'environ 2%. Il semble que la dissociation du précurseur de Te dans un plasma Ar + H₂ génère une très faible quantité de carbone dans la couche déposée.

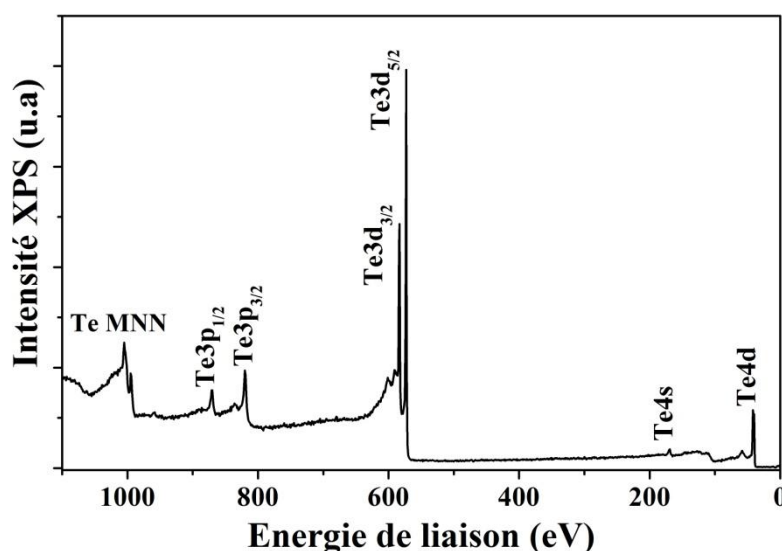


Figure 3. 14 : Spectre XPS dans le domaine d'énergie entre 0 et 1100 eV d'une couche de Te déposée dans les conditions de dépôt présentées dans les tableaux 3.1 et 3.4

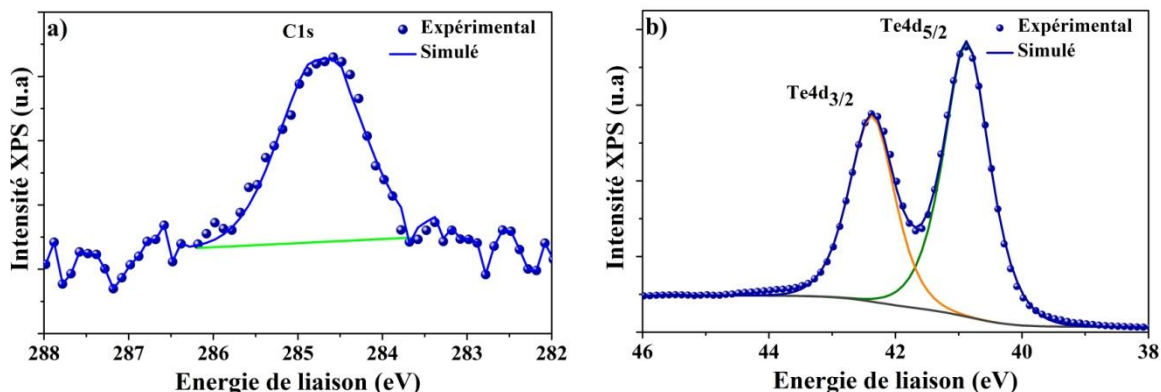
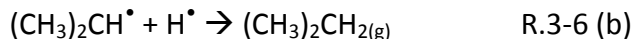
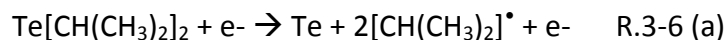


Figure 3. 15 : Ajustement des pics (a) C1s dans la région entre 282 et 288 eV avec une contribution due à la contamination carbonée et (b) Te4d dans la région entre 38 et 46 eV caractéristique d'une liaison Te(-Te)

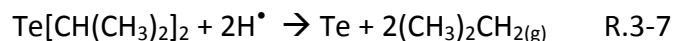
II.1.3- Mécanismes de dissociation proposés

En tenant compte du très faible taux de carbone mesuré par XPS et des données obtenues par OES (Te libéré dans la phase plasma), nous pouvons alors proposer un mécanisme de dissociation du précurseur de Te dans un plasma Ar + H₂. Comme pour le cas du Ge la dissociation du précurseur peut se produire par impact électronique ou par les radicaux H :

- Réaction (6) : dissociation par impact électronique du précurseur de Te



- Réaction (7) : dissociation par les radicaux d'hydrogène



Dans les deux mécanismes proposés ci-dessus, les fragments organiques issus de la dissociation du précurseur de Te peuvent se dissocier en plus petits fragments comme par exemple en radicaux CH_x (avec x<4). Le très faible taux de carbone dans les couches suggère que tous ces radicaux sont éliminés par réactions avec les radicaux H sous forme de produits volatils.

II.2- Morphologie des couches de Te

La morphologie de la couche de tellure déposée est analysée au MEB. Les images MEB de la figure 3.16 montrent que le tellure est déposé sous forme de grains recouvrant toute la surface du substrat. La taille des grains n'est pas homogène sur toute la surface et présente une valeur moyenne d'une centaine de nanomètres. Il s'agit de grains de Te cristallins car le film est déposé à 160 °C et le Te cristallise à 30 °C [143].

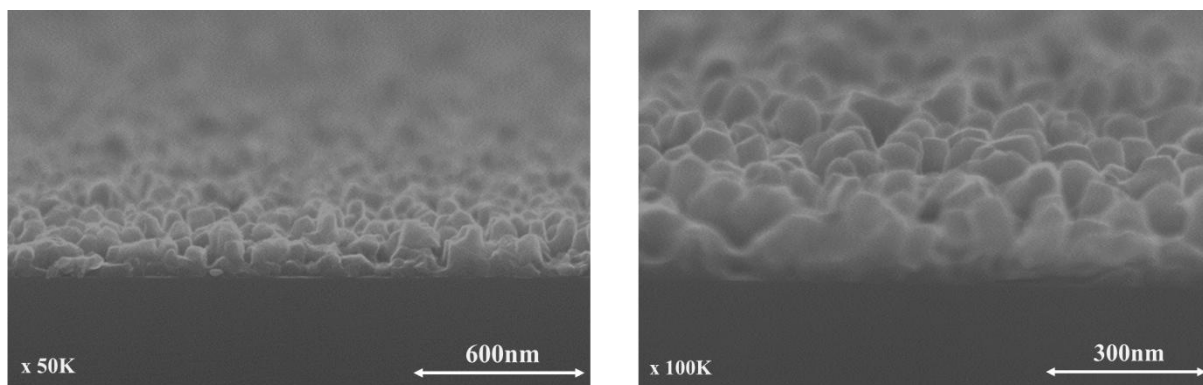


Figure 3.16 : Images MEB d'une couche de Te déposée par PE-MOCVD avec les conditions de dépôt et d'injection détaillées dans les tableaux 3.1 et 3.4

III- Dépôt de couches minces de GeTe

Après le dépôt des couches de germanium et de tellure, un premier essai de dépôt du composé binaire a été réalisé en injectant simultanément les deux précurseurs (TDMAGe et DIPTe) dans un plasma Ar + H₂. Les conditions de dépôt sont les mêmes que celles utilisées pour les dépôts de Ge et de Te seuls (tableau 3.1) mais pour un temps de dépôt de 20 minutes. Les fréquences d'injections et les temps d'ouverture des injecteurs (tableau 3.5) ont été réduits à des valeurs minimums afin de réduire le plus possible les quantités de précurseurs injectés dans le plasma et ainsi réduire la vitesse de dépôt pour une meilleure conformité du procédé.

Injecteur Ge				Injecteur Te			
f_{inj} (Hz)	t_{ON}^{liq} (ms)	$t_{ON}^{mélange}$ (ms)	P_{inj} (bar)	f_{inj} (Hz)	t_{ON}^{liq} (ms)	$t_{ON}^{mélange}$ (ms)	P_{inj} (bar)
0,3	2	50	2,5	0,3	2	50	2,5

Tableau 3.5 : Conditions d'injections utilisées pour un dépôt de GeTe avec f_{inj} correspond à la fréquence d'injection, t_{ON}^{liq} le temps d'ouverture du premier injecteur liquide, $t_{ON}^{mélange}$ le temps d'ouverture du second injecteur mélange et P_{inj} la pression dans la chambre de mélange

III.1- Analyse par XPS de la composition chimique des couches de GeTe

A la fin du dépôt, afin de vérifier la composition chimique de la couche déposée, le substrat est transféré sous vide vers la chambre d'analyse XPS. Le spectre XPS dans le domaine énergétique entre 0 et 650 eV, présenté à la figure 3.17, confirme la présence du germanium, du tellure et du carbone. Aucune trace d'oxygène, d'azote ou de silicium n'a pu être détectée même avec des conditions d'acquisition optimales. La couche déposée semble recouvrir toute la surface du substrat de silicium.

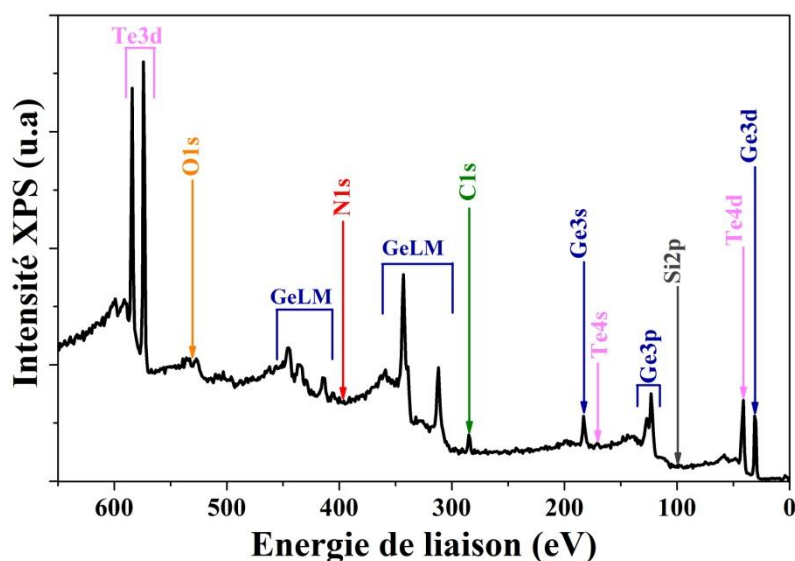


Figure 3.17: Spectre XPS d'un dépôt de GeTe réalisé dans les conditions citées dans les tableaux 3.1 et 3.5 mettant en évidence la présence de Ge, Te et C et l'absence de N, O et Si

Afin de mieux connaître les environnements chimiques dans la couche analysée, nous sommes intéressés à l'analyse des pics Ge3d et Te4d dans la région à faible énergie entre 26 et 46 eV ainsi qu'au pic C1s dans la région entre 281 et 287 eV. La déconvolution des pics Ge3d et Te4d présentée à la figure 3.18 (a) met en évidence la présence de 4 pics à 29,8 - 30,4 - 40,4 - 41,9 eV correspondants respectivement aux contributions Ge3d_{5/2}, Ge3d_{3/2}, Te4d_{5/2} et Te4d_{3/2}. Les énergies de liaisons mesurées présentent un léger écart par rapport aux valeurs mesurées pour les éléments simples (29,4 eV pour Ge3d_{5/2} dans Ge(-Ge) et 40,9 eV pour Te4d_{5/2} dans Te(-Te)). Ce décalage est une caractéristique d'une liaison Ge - Te [144]–[147] et est dû à la différence d'électronégativité entre ces 2 éléments (électronégativité de Ge et Te sur l'échelle de Pauling respectivement de 2,01 et 2,1). Le Te, plus électronégatif, en formant une liaison covalente avec le Ge, induit un décalage du pic de Ge vers les hautes énergies. *A contrario*, le Ge lié à du Te provoque un décalage du pic de Te vers les faibles énergies. Nous notons que le pic Ge3d a été ajusté avec un seul doublet contrairement à l'ajustement du pic Ge3d pour une couche de Ge qui nécessitait alors l'ajout de 2 doublets pour Ge - Ge et Ge - C. En effet, le faible écart en énergie de liaison entre une liaison Ge - Te et Ge - C rend la différenciation entre ces deux contributions très difficile. Ainsi, afin d'identifier la présence d'une liaison Ge - C, nous allons plutôt étudier le pic de carbone C1s. Le pic C1s est tracé à la figure 3.18 (b). L'ajustement de ce pic nécessite, comme dans le cas de la couche de germanium, l'ajout de 2 contributions : une première à 284,7 eV et une deuxième à 283,7 eV. Le pic à 284,7 eV correspond à des liaisons C - C et C - H provenant des fragments organiques issus de la dissociation des deux précurseurs. Le deuxième pic à 283,7 eV correspond à des liaisons C - Ge. Nous estimons que la présence de liaisons C - Te est négligeable du fait que la dissociation du précurseur de Te génère une très faible quantité de carbone et que l'énergie de liaison mesurée sur le pic C1s correspond exactement à l'énergie mesurée pour une liaison C - Ge dans les couches de Ge.

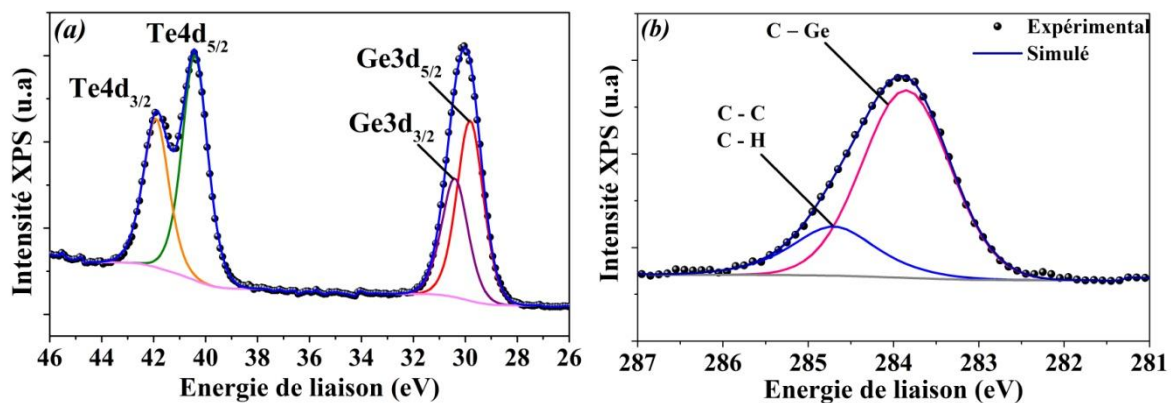


Figure 3.18 : Spectres XPS expérimentaux et ajustements des pics (a) Ge3d et Te4d dans la région entre 25 et 46 eV et (b) le pic C1s dans la région entre 281 et 287 eV d'une couche de GeTe déposée avec les conditions de dépôt et d'injection détaillées dans les tableaux 3.1 et 3.5

La quantification des éléments identifiés dans la couche de GeTe, présentée dans le diagramme de la figure 3.19, révèle une composition très riche en Ge avec un rapport Ge/Te de 2,37 [%Ge = 57% et %Te = 24%] et une quantité totale de carbone assez élevée de l'ordre 19 %. Une stœchiométrie $\text{Ge}_{0,7}\text{Te}_{0,3}$ est alors obtenue pour une couche de GeTe déposée en injectant le Ge et le Te à des fréquences identiques de 0,3 Hz.

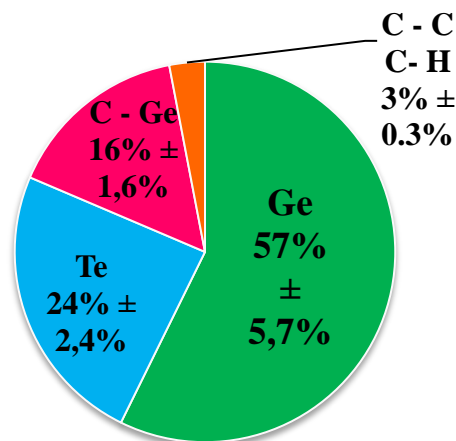


Figure 3. 19: Concentrations relatives, obtenues à partir des mesures XPS, des éléments Ge, Te et C dans la couche de GeTe déposée dans les conditions de dépôt et d'injection détaillées dans les tableaux 3.1 et 3.5. La surface du film a subi une légère abrasion de 200s à 0,5 μA et 0,5 kV afin de s'affranchir du carbone de pollution surfacique avant analyse XPS

III.2- Optimisation des conditions de dépôt pour l'obtention du composé GeTe stœchiométrique

Plusieurs études ont montré qu'une composition GeTe non stœchiométrique ralentit les vitesses de cristallisation du composé augmentant ainsi les temps d'écriture dans les dispositifs [35], [148]. De plus, il a été montré qu'après cristallisation d'un composé GeTe riche en Ge ou en Te, une ségrégation de phase se produit aboutissant à la précipitation

d'une phase cristalline de Ge ou de Te autour de la phase cristalline de GeTe [149], [150]. Ceci dégrade les propriétés du dispositif et peut être néfaste au bon fonctionnement de la cellule mémoire. D'où l'importance de déposer un composé GeTe stœchiométrique.

Notre première couche de GeTe présente un rapport Ge/Te supérieur à 2. Afin d'obtenir un rapport Ge/Te proche de 1, un deuxième essai a été réalisé mais cette fois-ci en doublant la fréquence d'injection du précurseur de Te par rapport à celle de Ge [$f_{inj}^{Ge} = 0,3\text{Hz}$; $f_{inj}^{Te} = 0,6\text{Hz}$] tout en conservant tous les autres paramètres d'injection figurant dans le tableau 3.5 inchangés. Les paramètres du plasma de dépôt sont exactement les mêmes que ceux utilisés pour le dépôt précédent (tableau 3.1).

L'analyse XPS d'un film déposé dans ces conditions montre comme dans le premier cas, un dépôt d'une couche de GeTe avec une contamination carbonée. Le résultat de la quantification des éléments, tirée des analyses XPS est présenté à la figure 3.20. Celle-ci montre une composition de GeTe riche en Te (36 % Ge et 54% Te) avec un rapport Ge/Te égal à 0,66 soit une stœchiométrie $\text{Ge}_{0,4}\text{Te}_{0,6}$. Par ailleurs, si nous comparons les taux de carbone entre les deux types de dépôts réalisés, nous constatons que le taux de carbone a diminué en appauvrissant le film en Ge. Ceci est en bon accord avec ce que nous avons montré précédemment sur le fait que la contamination en carbone est très majoritairement liée à la dissociation du précurseur de Ge dans le plasma.

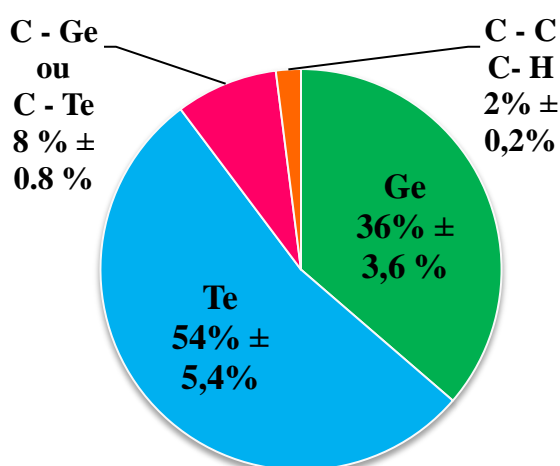


Figure 3.20: Concentrations relatives des éléments Ge, Te et C obtenus par XPS pour une couche de GeTe déposée avec des fréquences d'injection de 0,3 Hz et 0,6 Hz pour les précurseurs Ge et Te

La composition stœchiométrique $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ n'est pas encore atteinte. C'est pourquoi nous avons augmenté légèrement la fréquence d'injection du Ge et réduit légèrement celle de Te par rapport à celles utilisées dans l'essai précédent. Les nouveaux paramètres d'injections figurent dans le tableau 3.6.

Injecteur Ge				Injecteur Te			
f_{inj} (Hz)	t_{ON}^{liq} (ms)	$t_{ON}^{mélange}$ (ms)	P_{inj} (bar)	f_{inj} (Hz)	t_{ON}^{liq} (ms)	$t_{ON}^{mélange}$ (ms)	P_{inj} (bar)
0,4	2	50	2,5	0,5	2	50	2,5

Tableau 3. 6 : Paramètres d'injections utilisés pour un dépôt de GeTe avec f_{inj} correspondant à la fréquence d'injection, t_{ON}^{liq} le temps d'ouverture du premier injecteur liquide, $t_{ON}^{mélange}$ le temps d'ouverture du second injecteur mélange et P_{inj} la pression dans la chambre de mélange gaz + liquide.

Après dépôt, le film déposé avec les nouveaux paramètres d'injections ($f_{inj}^{Ge} = 0,4\text{Hz}$ et $f_{inj}^{Te} = 0,5\text{ Hz}$) a été analysé par XPS. Les doublets Ge3d et Te4d caractéristiques d'un environnement Ge (-Te) et Te (-Ge) ainsi que le pic de C avec ses deux contributions ont été identifiés. Les concentrations relatives de chacun des éléments sont présentées à la figure 3.21. Les résultats de la quantification montre un rapport Ge/Te de 1,15 [45% Ge ; 39% Te] et une contamination totale en carbone de 16 %. Ces résultats donnent une stœchiométrie $\text{Ge}_{0,53}\text{Te}_{0,47}$ très proche de la composition $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ stœchiométrique. Nous avons donc réussi à trouver des fréquences d'injections donnant une composition GeTe très proche de la composition stœchiométrique. Les conditions de dépôt et d'injection résumés dans les tableaux 3.1 et 3.6 sont alors considérés pour la suite de ce travail comme étant les conditions « référence » pour un dépôt d'une couche de GeTe stœchiométrique.

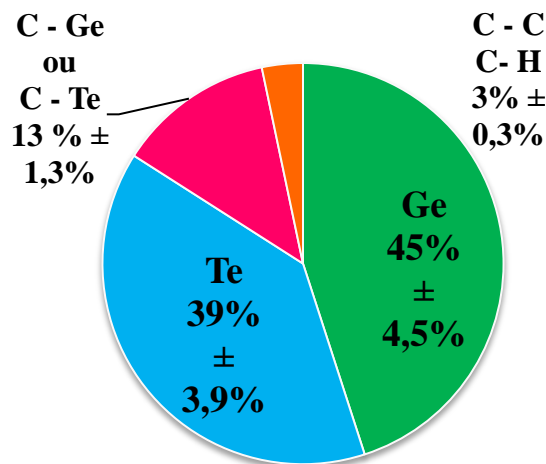


Figure 3.21 : Concentrations relatives des éléments Ge, Te et C obtenus par XPS pour une couche de GeTe déposée avec des fréquences d'injection de 0,4 Hz pour le Ge et 0,5 Hz pour le Te

III.3- Analyse FTIR

Une analyse FTIR a été ensuite réalisée sur la couche de GeTe stœchiométrique référence. Le spectre obtenu est présenté à la figure 3.22. Nous observons des bandes

d'absorption caractéristiques des vibrations de Ge – C vers 640 cm^{-1} ; C – C lié à Ge à $\nu = 980\text{ cm}^{-1}$; CH_2 à $\nu = 1435\text{ cm}^{-1}$; Ge–H à $\nu = 1990\text{ cm}^{-1}$ et C – H vers 2900 cm^{-1} . En comparant le spectre FTIR obtenu pour la couche de GeTe à celui obtenu pour la couche Ge, nous remarquons un léger décalage des pics Ge – C et Ge – H à plus faibles nombre d'onde. Ce décalage pourrait être dû aux liaisons de Ge avec le Te dans les couches de GeTe (le Te étant plus lourd que le Ge). Nous remarquons aussi l'absence du pic C = C vers 1550 cm^{-1} au profit d'une bande d'absorption des vibrations C – C vers 980 cm^{-1} plus intense dans la couche de GeTe. La ressemblance entre le spectre FTIR d'une couche de Ge et celui d'une couche GeTe dans cette gamme de fréquence est dû au fait que la contamination en hydrogène et en carbone provient principalement de la dissociation du précurseur de Ge.

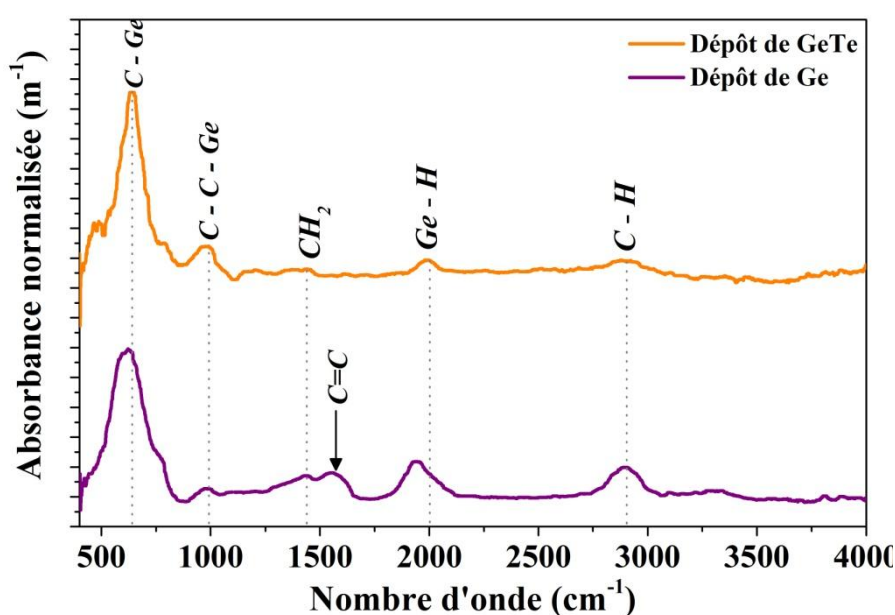


Figure 3. 22 : Spectre FTIR de la couche de GeTe déposée dans les conditions de dépôt « référence » comparé à celui obtenu pour la couche de Ge

III.4 Analyse par faisceaux d'ions RBS, NRA, ERDA

La stœchiométrie de la couche de GeTe et la quantité de carbone incorporée ont ensuite été contrôlées par des mesures RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) et NRA (Nuclear Reaction Analysis). Une analyse ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) a été réalisée pour quantifier l'hydrogène (non mesurable par XPS ou RBS/NRA) dans les couches de GeTe stœchiométriques. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.7.

Une stœchiométrie de $\text{Ge}_{0,54}\text{Te}_{0,46}$, proche de celle obtenue par XPS, est obtenue par RBS confirmant le dépôt d'une couche de GeTe quasi stœchiométrique. En revanche, la quantité de carbone mesurée est légèrement supérieure à celle mesurée en XPS (22% contre 16%). L'origine de cette différence est certainement due à la pollution surfacique pris en compte dans les mesures NRA. Nous notons que l'échantillon a été exposé à l'air et stocké pendant plusieurs jours avant la mesure NRA. Malgré cette différence les résultats NRA et

XPS restent comparables et nous pouvons donc en déduire que les conditions de dépôt référence donnent une contamination carbonée entre 15 et 20%. Les mesures ERDA mettent en évidence que la couche de GeTe renferme une quantité importante d'hydrogène (%H = 24,4 %). Cet hydrogène est sous forme de liaisons Ge – H et C – H comme nous l'avons déjà identifié par FTIR et par XPS mais il peut être aussi sous forme de H₂ moléculaire.

RBS			NRA	ERDA
% Ge	% Te	Ge / Te	%C	%H
29,1% (±2,5)	24,7% (±2,5)	1,18	21,8% (±2)	24,4% (±2)

Tableau 3.7 : Résultats de l'analyse quantitative d'une couche de GeTe déposée dans les conditions de dépôt « référence » par RBS, NRA et ERDA

III.5 Morphologie des couches de GeTe

III.5.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les images MEB (figure 3.23) d'une coupe transversale d'une couche de GeTe déposée dans les conditions « référence » montrent un film amorphe, continu et peu rugueux. Le film est homogène sur toute la surface du substrat. Les mesures d'épaisseurs réalisées par MEB révèle une épaisseur de 176 nm pour 20 minutes de dépôt ce qui correspond à une vitesse de dépôt de 8,8 nm/min. Il faut noter que l'analyse de l'échantillon par diffraction des rayons X (DRX) dans la configuration θ -2 θ confirme que le dépôt est sous forme amorphe. En effet, le diffractogramme obtenu présenté à la figure 3.24 ne présente aucun pic de diffraction.

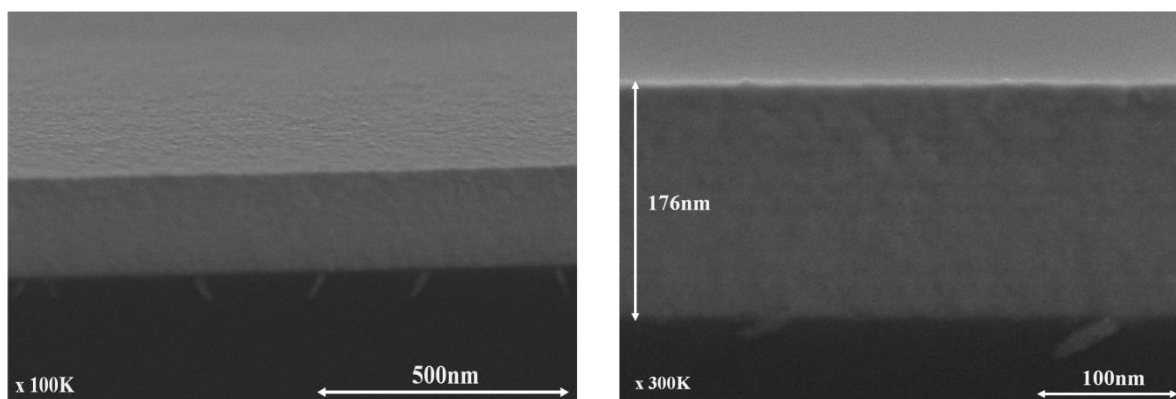


Figure 3.23 : Photos MEB d'une couche de GeTe stœchiométrique déposée dans les conditions « référence »

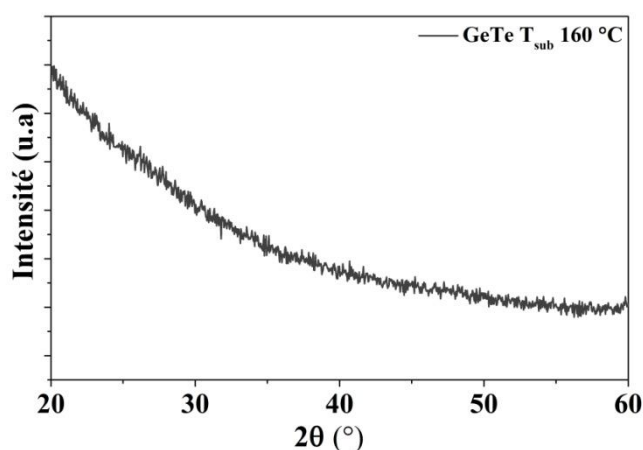


Figure 3.24 : Diffractogramme obtenu pour une couche de GeTe déposée dans les conditions de dépôt « référence »

III.5.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La surface de la couche de GeTe a été ensuite analysée par AFM afin de mesurer la rugosité de la couche déposée dans nos conditions « référence ». Deux zones de la couche ont été analysées : la première au centre de la plaquette et une deuxième au bord. Les images AFM obtenues sont présentées à la figure 3.25 et les valeurs moyennes des rugosités de surface correspondantes sont résumées dans le tableau 3.8. Ces résultats montrent une surface très peu rugueuse avec une rugosité RMS (Root Mean Square) de l'ordre de 0,3 nm. Nous constatons aussi une homogénéité de rugosité de surface entre le centre et le bord de la plaque.

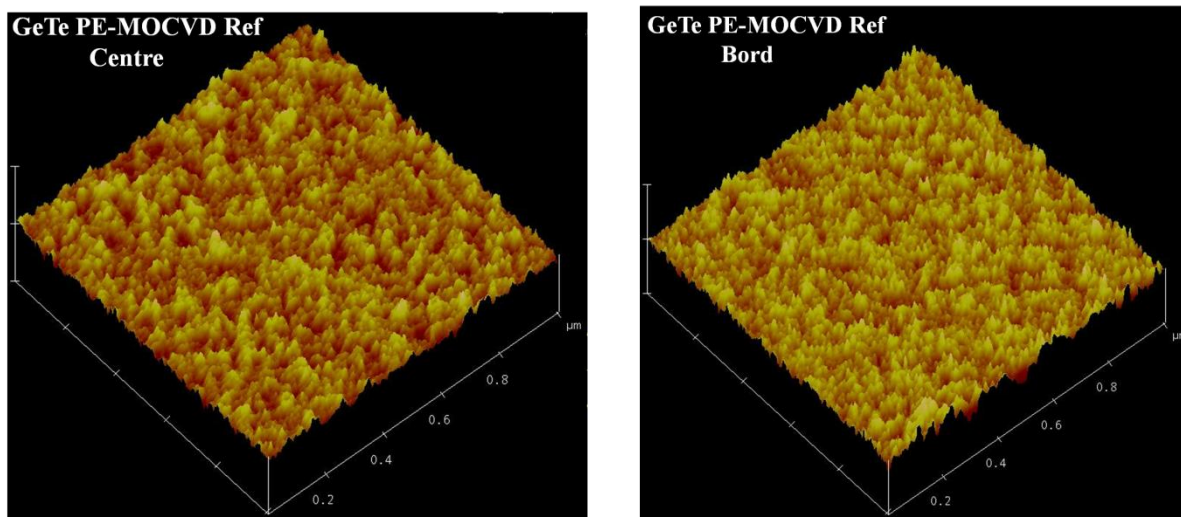


Figure 3.25 : Images AFM de la surface d'une couche de GeTe déposée dans les conditions références au centre et au bord de la plaque

	Centre	Bord
Rq (RMS)	0,30	0,33
Ra	0,24	0,26
$Rmax$	2,76	3,34

Tableau 3.8 : Valeurs moyennes de rugosités mesurées par AFM pour une couche de GeTe stœchiométrique déposées dans les conditions « référence » au centre et au bord de la plaque

III.5.3- Morphologie des films de GeTe déposés sur différents substrats : SiO_2 / TiN / W

Le but final étant d'intégrer le matériau à changement de phase dans un dispositif PCRAM, nous avons voulu vérifier la croissance et l'adhérence des couches sur différents matériaux couramment utilisés dans les dispositifs, tel que le SiO_2 , le TiN et le W. Tous les dépôts ont été réalisés dans les conditions références. Le temps de dépôt sur TiN et W sont de 300 s tandis que celui sur SiO_2 est de 600 s. Nous notons que comme dans le cas du Si, aucun traitement de surface n'est effectué avant dépôt. La figure 3.26 présente les images MEB des dépôts sur les substrats (a) SiO_2 , (b) TiN et (c) W. Aucun défaut d'adhérence n'est observé sur les 3 substrats. Les dépôts sur SiO_2 et TiN, montrent un résultat identique à celui obtenu dans le cas du Si : un dépôt continu, peu rugueux et homogène sur toute la surface avec une vitesse de dépôt de l'ordre de 10 nm/min. Par contre, le dépôt sur W présente une forte rugosité certainement due à la rugosité du W ayant préalablement subi un polissage mécano-chimique (CMP pour Chemical Mechanical Polishing).

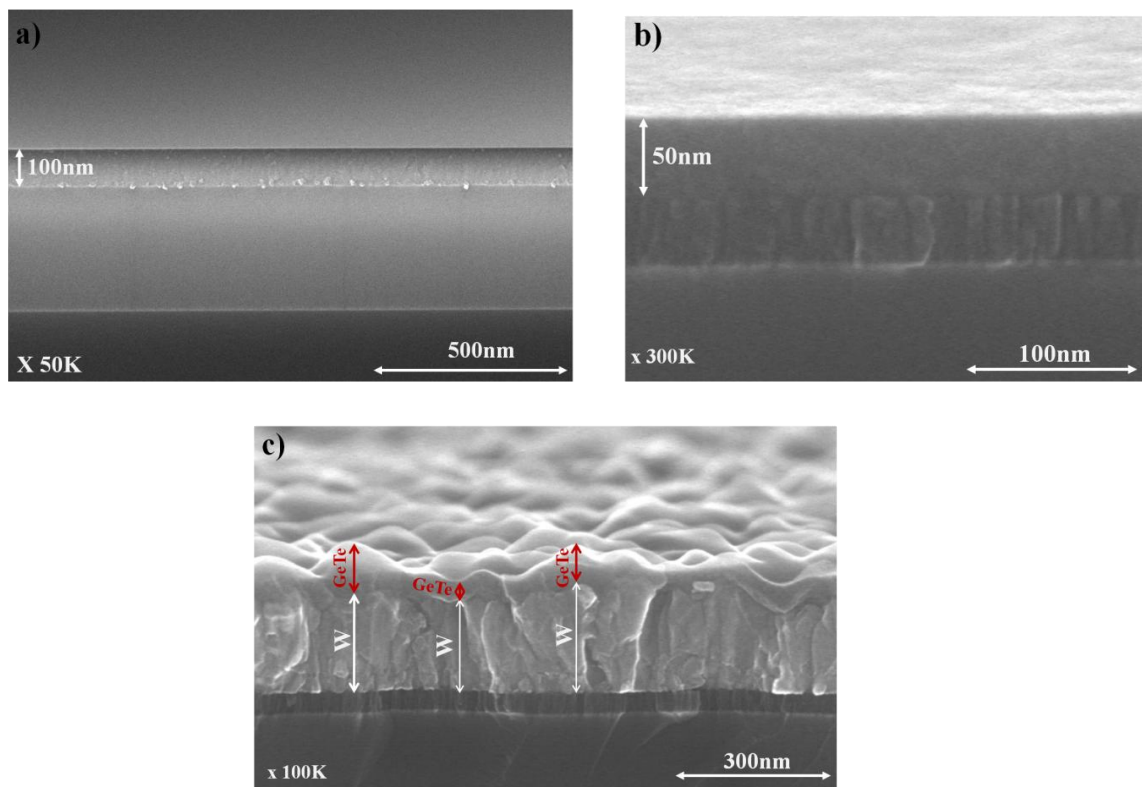


Figure 3. 26 : Images MEB d'une couche de GeTe stœchiométrique déposée sur a) SiO_2 b) TiN c) W

III.6 Analyse du plasma de dépôt par spectroscopie d'émission optique (OES)

Le spectre OES enregistré pendant le dépôt d'une couche de GeTe présenté à la figure 3.27 (a), est caractérisé par l'apparition simultanée des raies d'émission de Te (à 225,9 - 238,6 et 253 nm), de CN (à 358 - 387 et 420 nm), et de l'hélium (501,6 et 587,6 nm).

L'évolution de l'intensité des rapports $I_{Te}^{238,6nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$, $I_{CN}^{387nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$ en fonction du temps pour un dépôt de GeTe réalisé dans les conditions « référence », est présenté à la figure 3.27 (b). Comme dans le cas des dépôts de Ge et de Te, nous observons des oscillations périodiques de 0,4 Hz pour le Ge et 0,5 Hz pour le Te qui sont dues à la répétition des phénomènes se produisant dans le plasma à chaque injection. De plus, nous observons que le Te et le CN sont en opposition de phase tout le long du dépôt. Ceci est en corrélation avec ce que nous avons discuté précédemment sur la différence de comportement entre les deux précurseurs lorsqu'ils sont injectés dans le plasma.

De plus, nous observons que l'amplitude moyenne de ces oscillations n'est pas constante en fonction du temps. La variation de celle-ci se répète à une fréquence de 0,05 Hz. Nous n'avons pas pu identifier l'origine de cette variation. Néanmoins, elle pourrait avoir un impact sur l'homogénéité de la composition des couches. C'est pourquoi nous allons vérifier dans la section suivante le profil de concentration des couches de GeTe déposées.

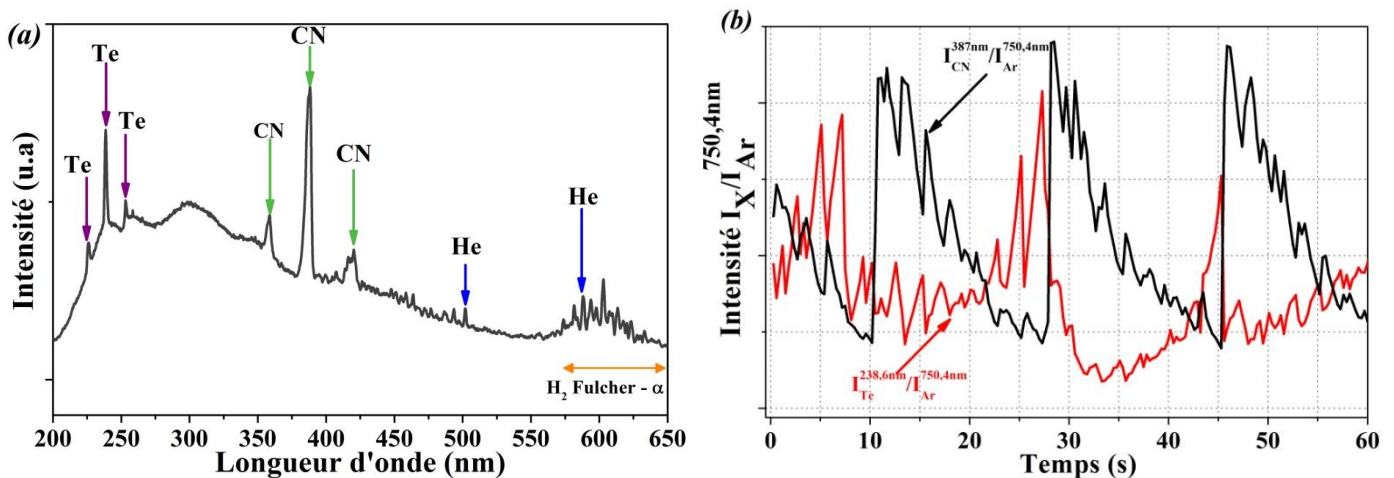


Figure 3.27 : (a) Spectre OES d'un plasma de dépôt de GeTe dans les conditions références entre 200 et 650 nm (b) Evolution de l'intensité des rapports d'intensité de $I_{Te(238,6)}/I_{Ar(750,4)}$, $I_{CN(387)}/I_{Ar^*(750,4)}$ et en fonction du temps pour un dépôt de GeTe

III.7- Profil de concentration des couches GeTe

Dans le but de vérifier si les couches de GeTe déposées par notre procédé de dépôt présentent un gradient de stœchiométrie, nous avons réalisé une analyse STEM + EDX sur un échantillon GeTe déposé dans les conditions de référence. L'image STEM présentée à la figure 3.28 (a) montre la présence de bandes claires et sombres d'environ 2 et 9 nm de largeur. Cette différence de contraste est due à une variation de la composition chimique

dans le volume du matériau. Les mesures EDX correspondantes présentées à la figure 3.28 (b) confirment ces observations. En effet la composition de la couche n'est pas constante, celle-ci varie entre $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ et $\text{Ge}_{0,70}\text{Te}_{0,30}$.

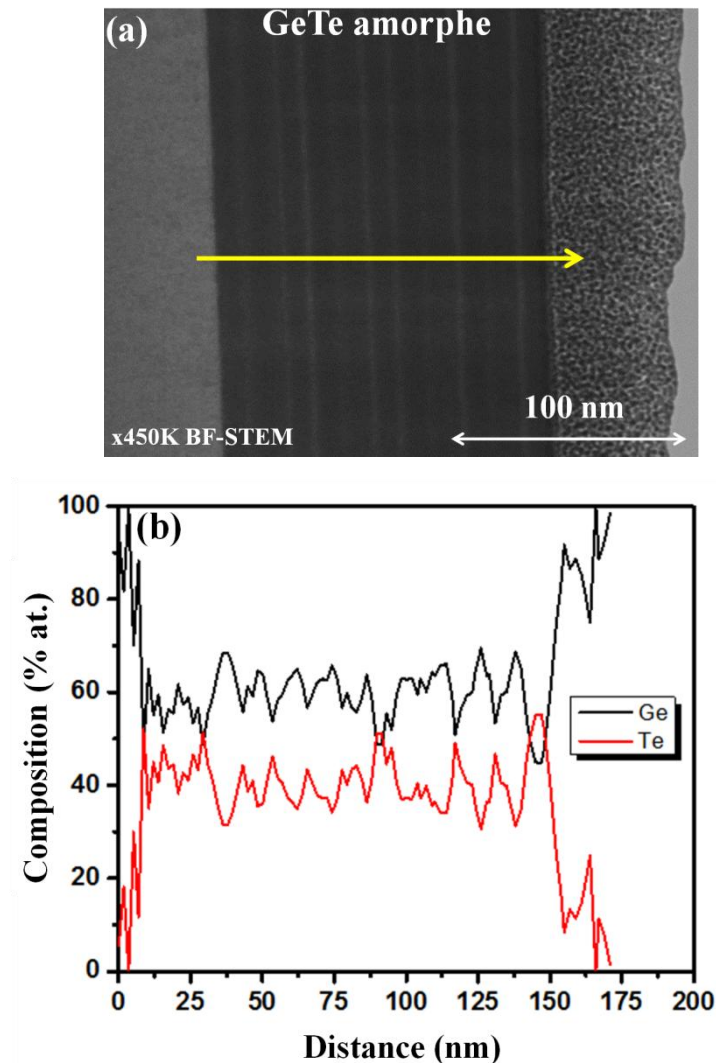


Figure 3.28 : a) Images STEM et b) analyse EDX d'un échantillon GeTe déposé dans les conditions référence

La figure 3.29 présente le profil de composition de la couche de GeTe obtenu par XPS. Pour obtenir ce profil, une succession de cycles d'abrasion-analyse XPS est réalisée sur une épaisseur de 30 nm de la couche (zone marquée en jaune). Dans un premier temps, la couche d'oxyde en surface est décapée. Ensuite la composition de la couche de GeTe est analysée à fur et à mesure de l'abrasion. Le profil de composition obtenu montre une variation de la composition chimique dans le volume de la couche.

Pour résumer, les analyses STEM + EDX ainsi que les analyses XPS confirment la présence d'un gradient de stœchiométrie dans la couche de GeTe. Ce gradient peut être

corrélé aux variations des intensités d'émission optique de CN et Te observées sur le spectre OES.

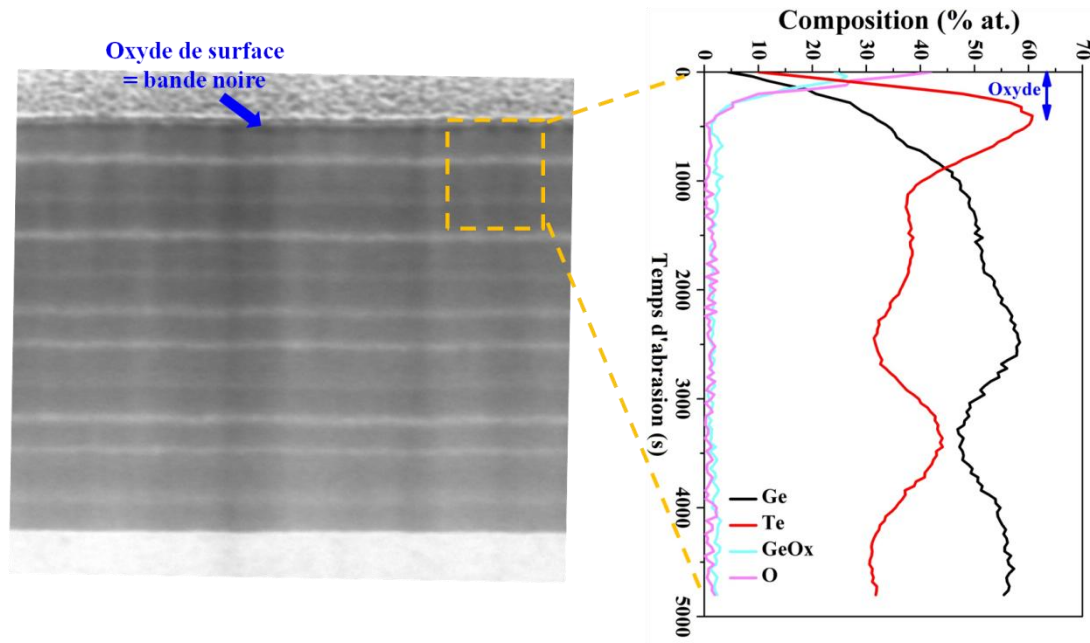


Figure 3.29 : A gauche l'image STEM du film de GeTe déposé dans les conditions « référence » et à droite le profil de composition correspondant à la zone marquée en jaune sur l'image STEM obtenu par XPS

III.8- Propriétés de changement de phase : Mesures de réflectivité et de résistivité

Comme nous l'avons déjà décrit, la cristallisation des matériaux à changement de phase s'accompagne d'une augmentation importante de sa réflectivité optique et d'une diminution de sa résistivité électrique. Ainsi ces deux grandeurs physiques sont de bons indicateurs de la cristallisation du matériau et nous permettent d'évaluer les propriétés de changement de phase des matériaux déposés avec notre procédé PE-MOCVD.

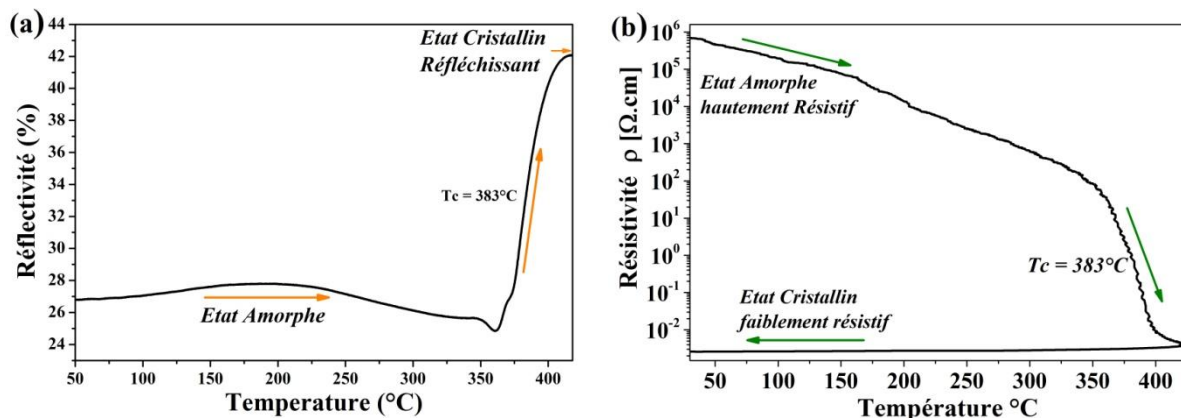


Figure 3.30 : Evolution (a) de la réflectivité optique et (b) de la résistivité d'une couche de GeTe stœchiométrique en fonction de la température pour une rampe de 10 °C/min

L'évolution de la réflectivité optique en fonction de la température d'un échantillon GeTe stœchiométrique déposé sur une plaquette de silicium est présentée à la figure 3.30 (a). Le matériau a été chauffé avec une rampe de température de 10 °C/min. A température ambiante, le matériau est dans son état amorphe caractérisé par une faible réflectivité. Pour des températures inférieures à 360°C, aucun changement de la réflectivité du matériau n'est observé. A $T = 360^{\circ}\text{C}$, une augmentation brutale de la réflectivité, caractéristique d'une transition amorphe-cristal, a lieu. A la fin de cette transition, le matériau est réfléchissant (réflectivité élevée) et est dans son état cristallin.

Parallèlement, des mesures de résistivité en fonction de la température ont été réalisées sur un échantillon de GeTe stœchiométrique déposé sur un substrat SiO_2 . Comme dans le cas des mesures de réflectivité, une rampe de 10 °C/min a été utilisée. La figure 3.30 (b) montre l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la température. Pour des températures inférieures à 350°C, le matériau est dans un état résistif caractéristique de l'état amorphe. A $T = 350^{\circ}\text{C}$, une chute brutale de la résistivité, typique de la transition amorphe - cristal est observée. A la fin de cette transition, le matériau est dans un état faiblement résistif, l'état cristallin, qui est conservé après le retour à l'ambiante.

Une température de cristallisation de 383°C est mesurée avec les 2 méthodes. Nous rappelons que la température de cristallisation est déterminée comme étant le maximum de la dérivée de la réflectivité ou de la résistivité. La température de cristallisation de la couche de GeTe déposée dans nos conditions de référence est très élevée comparée à la température de cristallisation d'un composé GeTe non dopé carbone déposé par PVD dont la température est d'environ 180°C [125]. Cet écart en température est dû à la forte teneur en carbone dans les couches, issue principalement de la dissociation du précurseur de Ge dans le plasma. En effet, plusieurs études ont montrées une augmentation de la température de cristallisation du GeTe avec le dopage carbone [53], [125]. Une température de cristallisation de 375°C a été mesurée pour une couche de GeTe déposée par PVD avec un dopage en carbone de 20% ce qui est accord avec nos résultats [125].

IV- Conclusion

Nous avons montré que des couches de germanium et de tellure peuvent être déposées par un procédé MOCVD assisté plasma à partir des précurseurs organométalliques TDMAGe et DIPTe. Les analyses XPS et FTIR ont montré que les couches de Ge sont très riches en carbone et en hydrogène. Cette forte contamination est due à la dissociation partielle du précurseur de Ge dans le plasma $\text{Ar} + \text{H}_2$. *A contrario*, les analyses XPS montrent une très faible contamination carbonée des couches de Te. Le précurseur de Te semble se dissocier complètement dans le plasma.

En injectant simultanément les deux précurseurs dans un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2$; une couche amorphe, homogène et très peu rugueuse de GeTe a été déposée sur différents types de substrats (Si, SiO_2 , TiN et W) avec des vitesses de dépôt de l'ordre de 8 à 10 nm/min. En

variant les fréquences d'injections des précurseurs, une stœchiométrie proche du $\text{Ge}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$ a été obtenue. Cette couche de GeTe présente un fort taux de carbone et d'hydrogène résultant principalement de la dissociation du précurseur de germanium. Une température de cristallisation très élevée ($T_c \approx 383^\circ\text{C}$), due à la forte teneur en carbone, est ainsi mesurée. Dans le chapitre suivant, nous allons donc étudier l'effet de variation des paramètres plasma sur ce taux de C afin de déterminer des conditions de dépôt permettant d'obtenir des couches de GeTe faiblement dopé C.

Chapitre 4 : Contrôle du taux de carbone dans les couches minces de GeTe déposées par PE-MOCVD

Le dopage des matériaux à changement de phase (PCM) en carbone permet d'augmenter la température de cristallisation et la stabilité de la phase amorphe. Cependant, un taux de carbone élevé ralentit la vitesse de cristallisation du PCM et donc la vitesse de fonctionnement des dispositifs. Ainsi, pour améliorer les propriétés de changement de phase des PCM déposés par PE-MOCVD, le taux de carbone dans les couches doit être contrôlé. L'objectif de ce chapitre est alors d'étudier l'influence des paramètres de dépôt sur le taux de carbone incorporé dans les couches afin de déterminer les conditions de dépôt optimales permettant d'obtenir des couches de GeTe comportant un faible taux de carbone. Ce chapitre est divisé en deux grandes parties :

- ✓ Dans un premier temps nous allons étudier l'impact des paramètres de dépôt (puissance, pression, débit de H_2 , ajout de NH_3 ...) sur la contamination carbone lors du dépôt de couches minces de Ge. Cette étude a pour objectif de déterminer l'effet de chacun des paramètres de dépôt sur le mécanisme de dissociation du précurseur Ge, principalement à l'origine de la contamination carbone, sans aucune interférence avec le précurseur Te.
- ✓ La deuxième partie de ce chapitre présente une étude similaire réalisée pour le dépôt du composé binaire GeTe. Dans cette partie sera détaillée l'influence des paramètres de dépôt sur la contamination carbonée ainsi que sur la composition, les vitesses de dépôt et les propriétés de changement de phase des couches de GeTe déposées.

I- Impact des conditions de dépôt sur le taux de carbone dans les couches de Ge

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, la dissociation du précurseur de Ge est à l'origine de la contamination C dans les films de GeTe. C'est pourquoi, nous allons dans un premier temps étudier l'effet de variation des paramètres de dépôt sur la contamination C dans les couches de Ge. Ceci nous permet ainsi de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu en variant chacun des paramètres sans aucune interférence du précurseur de Te. Les paramètres étudiés sont :

- la puissance plasma,
- la pression dans la chambre de dépôt,
- la proportion d' H_2 dans le mélange Ar/ H_2 ,
- l'ajout de NH_3 .

Nous notons que les conditions de dépôt et d'injection, mis à part le paramètre étudié qui sera ajusté, sont celles dites « références » présentées dans les tableaux 4.1 et 4.2.

$d_{\text{sub-douche}}$ (cm)	T_{sub} (°C)	T_{shower} (°C)	P_{RF} (W)	P (Torr)	D_{Ar} (sccm)	D_{H_2} (sccm)
1,52	160	65	200	5	500	500

Tableau 4. 1 : Conditions de dépôt « références » avec $d_{\text{sub-douche}}$ la distance entre le porte-substrat et la douche de répartition, T_{sub} la température du porte-substrat, T_{shower} la température de la douche de répartition, P_{RF} la puissance RF appliquée au plasma, P la pression de la chambre de dépôt, D_{Ar} et D_{H_2} les débits d'argon et d'hydrogène.

Injecteur Ge			
f_{inj} (Hz)	$t_{\text{ON}}^{\text{liq}}$ (ms)	$t_{\text{ON}}^{\text{mélange}}$ (ms)	P_{inj} (bar)
0,4	2	50	2,5

Tableau 4.2: Paramètres d'injections avec f_{inj} correspondant à la fréquence d'injection, $t_{\text{ON}}^{\text{liq}}$ le temps d'ouverture du premier injecteur liquide, $t_{\text{ON}}^{\text{mélange}}$ le temps d'ouverture du second injecteur mélange et P_{inj} la pression dans la chambre de mélange gaz + liquide.

I.1- La puissance plasma

Dans cette étude, les couches de Ge sont déposées en variant la puissance RF du plasma de dépôt entre 100 et 300 W. La figure 4.1 montre l'évolution du taux de carbone dans les couches de Ge déterminé par XPS, ainsi que l'évolution des intensités normalisées des raies d'émissions H_{α} et CN, en fonction de la puissance RF. En augmentant la puissance, le taux de carbone ainsi que les émissions de H et CN augmentent. L'augmentation des intensités normalisées des raies H_{α} et CN peut être associée à une augmentation de la densité de ces espèces dans le plasma. En effet, en augmentant la puissance, la densité électronique devrait augmenter et les phénomènes de dissociation sont alors accentués. Il en résulte une augmentation de la densité des radicaux issus des réactions de dissociation (H, CN, CH_x , C_xH_y ...). L'augmentation de la densité des radicaux du type C_xH_y , CH_x issus de la dissociation du précurseur TDMAGE, mais non détectés par OES, pourrait être à l'origine de l'augmentation du taux de carbone dans les couches.

Un autre phénomène peut être à l'origine de l'augmentation du taux de carbone dans les couches de Ge avec l'augmentation de la puissance plasma. L'augmentation de la densité de radicaux H avec la puissance plasma peut favoriser les réactions de transposition (R.3-1) déjà présentées dans le chapitre 3, ce qui aboutit à la fixation du carbone dans les couches sous forme de liaisons Ge – C. A ce stade et avec les informations dont nous disposons, il est difficile de conclure sur lequel de ces deux phénomènes proposés ici est responsable de

l'augmentation du taux de carbone dans les films de Ge avec la puissance plasma. De plus, les deux phénomènes peuvent se produire simultanément.

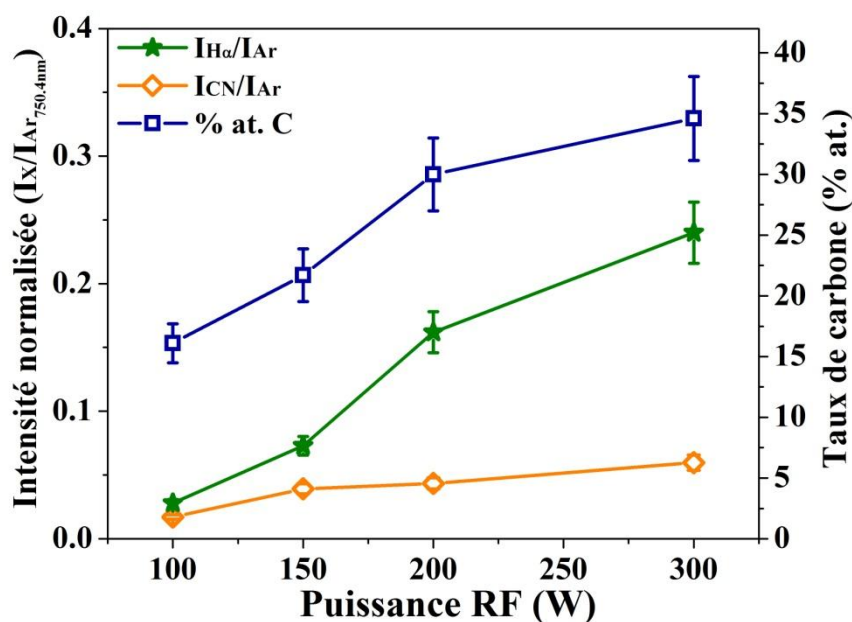


Figure 4. 1: Evolution des intensités normalisées des raies d'émission H_{α} ($I_{H_{\alpha}}^{656,3nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$) et CN ($I_{CN}^{387nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$) et du taux de carbone dans les couches de Ge en fonction de la puissance RF. Le taux de C a été déterminé par XPS

I.2- La pression

Le second paramètre de dépôt étudié est la pression. Pour cela, des films de Ge sont déposés en variant la pression entre 5 et 10 Torr. L'évolution du taux de carbone dans les couches de Ge ainsi que celle des intensités normalisées des raies d'émission H_{α} et CN en fonction de la pression sont montrées à la figure 4.2. Comme pour la puissance, il apparaît une corrélation entre la densité de radicaux H et le taux de carbone dans les couches. En augmentant la pression, l'intensité d'émission de H_{α} et le taux de carbone diminuent alors que l'intensité d'émission de CN augmente. L'augmentation de la pression peut induire une diminution de la température électronique. Ainsi, les réactions de dissociation des molécules présentes dans la phase gazeuse sont moins efficaces, ce qui expliquerait la baisse de la densité de radicaux H dans le plasma. De même, une dissociation moins efficace du précurseur TDMAGe génère une quantité plus faible de radicaux C_xH_y . Ceux-ci peuvent alors être éliminés plus facilement de la phase gazeuse, d'où la diminution du taux de carbone dans les couches. De plus, du fait de la faible densité de radicaux H dans le plasma, les réactions de transposition qui peuvent favoriser la fixation de carbone sur l'atome de Ge, seraient ainsi limitées.

Un autre scénario peut être proposé pour expliquer la réduction significative du taux de carbone dans les films de Ge avec l'augmentation de la pression. L'augmentation de la pression a pour effet de réduire le libre parcours moyen des particules dans la phase

gazeuse [129]. Ceci augmente alors le taux de collisions et favorise ainsi les réactions entre les radicaux. Les radicaux C_xH_y issus de la dissociation du précurseur Ge peuvent donc être éliminés de la phase gazeuse par réactions avec les radicaux H sous forme d'un gaz volatil comme CH_4 ou C_2H_6 par exemple. L'augmentation de la densité de CN avec la pression peut aussi être due à l'augmentation des collisions et des réactions entre radicaux dans la phase gazeuse. En effet, la réaction de dissociation $CH_3N\bullet + H\bullet \rightarrow CN\bullet + 2H_2$ pourrait être favorisée en augmentant la pression.

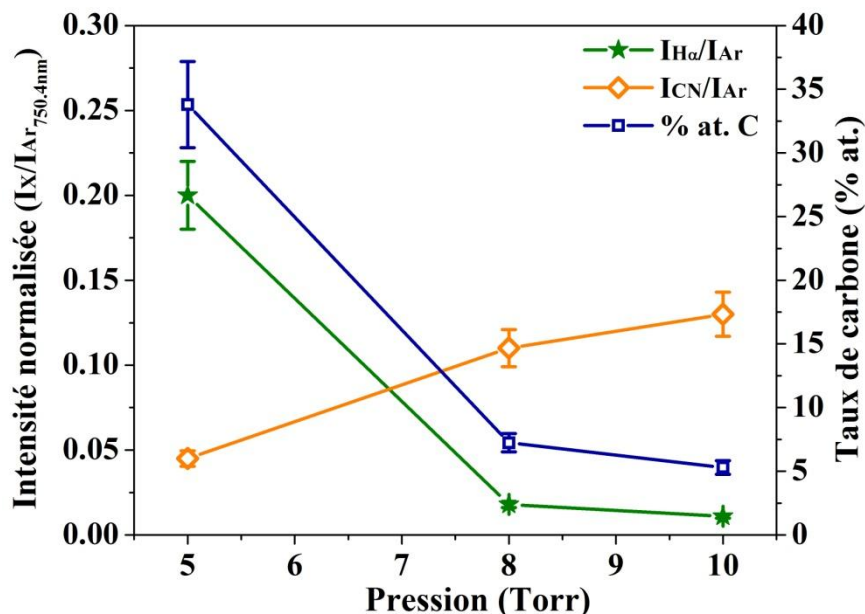


Figure 4. 2: Evolution des intensités normalisées des raies d'émission H_{α} ($I_{H\alpha}^{656,3nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$) et CN ($I_{CN}^{387nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$) et du taux de carbone dans les couches de Ge en fonction de la pression. Le taux de carbone a été déterminé par XPS

I.3- Le débit d'hydrogène

L'ajout d'hydrogène dans la phase gazeuse a pour but d'assurer l'élimination des fragments organiques issus de la dissociation des précurseurs sous forme de produits volatils. Dans cette partie, nous allons donc étudier l'effet de la variation de la quantité d'hydrogène introduite dans la phase gazeuse sur le taux de carbone incorporé dans les couches de Ge. Les couches de Ge sont déposées dans un plasma Ar + H_2 avec une proportion d' H_2 qui varie entre 0,25 et 0,95. Les autres paramètres de dépôt ont été fixés comme détaillé dans les tableaux 4.1 et 4.2. La figure 4.3 montre l'évolution du taux de carbone mesuré par XPS et des intensités normalisées des raies H_{α} et CN en fonction de la proportion de H_2 . En enrichissant le plasma avec de l'hydrogène, la densité de radicaux H augmente. Cette augmentation est alors accompagnée d'une chute du taux de carbone dans les couches déposées. En effet, l'élimination des radicaux hydrocarbonés sous forme de produits volatils, par réaction avec les radicaux H, peut être favorisée lorsque la densité de radicaux H augmente dans la phase plasma, ce qui expliquerait la diminution observée de la contamination carbone. Ceci semble donc en contradiction avec ce que nous avons observé

précédemment. L'augmentation de la densité de radicaux H ne semble pas ici favoriser les réactions de transposition responsables de la formation de liaisons Ge – C dans les couches. Toutefois, la complexité des réactions qui se produisent dans le plasma ainsi que le manque d'informations sur la nature des radicaux formés et sur les paramètres plasma tel que la fonction de distribution d'énergie des électrons rendent très compliquée la détermination des mécanismes exacts mis en jeu .

L'augmentation de la densité de CN dans la phase plasma est quant à elle probablement due à une meilleure dissociation par les radicaux d'hydrogène des radicaux $\text{CH}_3\text{N}\bullet$ issus du précurseur TDMAGe ($\text{CH}_3\text{N}\bullet + \text{H}\bullet \rightarrow \text{CN}\bullet + 2\text{H}_2$).

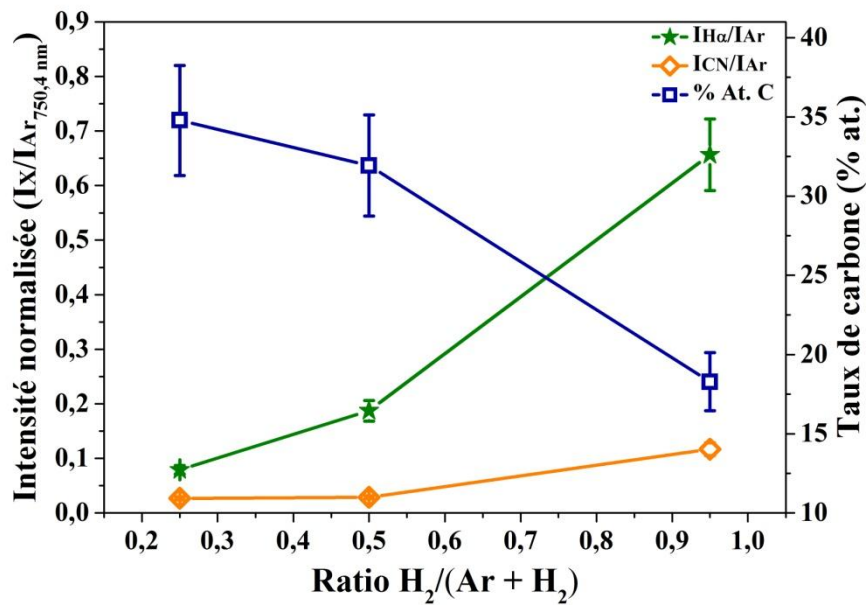


Figure 4. 3: Evolution des intensités normalisées des raies d'émission H_α ($I_{\text{H}}^{656,3\text{ nm}}/I_{\text{Ar}}^{750,4\text{ nm}}$) et CN ($I_{\text{CN}}^{387\text{ nm}}/I_{\text{Ar}}^{750,4\text{ nm}}$) et du taux de carbone déterminé par XPS dans les couches Ge en fonction du rapport $\text{H}_2/(\text{Ar} + \text{H}_2)$

I.4- L'ajout de NH_3

L'ammoniac, comme l'hydrogène, est un gaz réactif utilisé dans les procédés MOCVD pour réduire le taux de carbone dans les couches [151], [152]. De plus, il est souvent utilisé pour le dopage des couches en azote. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le premier chapitre, le dopage azote est intéressant car il induit une augmentation de la température de cristallisation des films PCM et améliore ainsi la stabilité thermique des phases amorphes du GeTe et du GST [49]–[51] tout en ayant un effet bénéfique sur la variabilité des points mémoires PCRAM. Pour toutes ces raisons, nous avons alors étudié l'effet du NH_3 sur la teneur des couches de Ge en carbone et en azote. Le tableau 4.3 montre la composition des couches de Ge déposées pour 3 mélanges de gaz différents. Tous les autres paramètres de dépôts ont été fixés (tableau 4.1 et 4.2).

Mélange de gaz	700sccm Ar + 300 sccm H ₂	700sccm Ar + 300 sccm NH ₃	500sccm Ar + 200 sccm H ₂ + 300 sccm NH ₃
% at. Ge	66	77	81
% at. C	32	10	8
% at. N	2	13	11

Tableau 4. 3: Compositions des couches de Ge obtenues par XPS en fonction du mélange de gaz introduit dans la phase gazeuse du plasma de dépôt.

Les mesures de la composition des films de Ge par XPS montrent que le taux de carbone est réduit d'un facteur trois lorsque l'on remplace l'hydrogène par de l'ammoniac dans le mélange de gaz. L' NH_3 semble être plus efficace quant à l'élimination des fragments organiques issus de la dissociation du précurseur TDMAGe . De plus, les couches déposées dans un plasma $\text{Ar} + \text{NH}_3$ renferment 13% d'azote contre seulement 2% pour les couches déposées dans un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2$. En ajoutant simultanément ces deux gaz réducteurs avec l'Ar (plasma $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$), le taux de carbone dans les couches est réduit jusqu'à 8%.

Les figures 4.4 (a), (b) et (c) montrent les spectres XPS obtenus pour la couche de Ge déposée à partir d'un plasma $\text{Ar} + \text{NH}_3$, ainsi que leur ajustement. L'ajustement du pic $\text{Ge}3d$ entre 27 et 33 eV (figure 4.4 (a)) met en évidence la présence de deux contributions : une première à 29,3 eV correspondant aux liaisons $\text{Ge} - \text{Ge}$ et une deuxième à 30,3 eV pouvant être attribuée à des liaisons $\text{Ge} - \text{N}$ [153]. L'ajustement du pic de carbone (figure 4.4 (b)) nécessite l'ajout de 3 composantes : une à 283,1 eV correspondant à des liaisons $\text{C} - \text{Ge}$, une seconde à 284,7 eV qui peut être attribuée à des liaisons de type $\text{C} - \text{C}$ ou $\text{C} - \text{H}$ et une dernière de très faible intensité à 286,7 eV qui correspond à des liaisons de type $\text{C} - \text{N}$. Nous remarquons que la position du pic de la contribution $\text{C} - \text{Ge}$ est aussi plus décalée en énergie que celle obtenue dans le cas des couches de Ge déposées dans un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2$ sans NH_3 ($E_i = 283,7$ eV). Ceci pourrait être dû à un environnement plus riche en Ge (liaisons $\text{Ge} - \text{C} - \text{Ge}$ au lieu de $\text{C} - \text{C} - \text{Ge}$) ce qui semble fort probable du fait que le taux de carbone dans les couches a considérablement diminué. L'ajustement du pic $\text{N}1s$ entre 395 et 401 eV fait apparaître une première contribution à 398,2 eV et une seconde, de plus faible intensité, à 397,1 eV (figure 4.4 (c)). La position du premier pic est très proche de la valeur théorique du pic $\text{N}1s$ ($E_i = 398,1$ eV) [120] ce qui signifie que l'azote présent dans la couche est majoritairement piégé sous forme d'azote moléculaire. Le second pic à 397,1 eV correspond à une phase de nitrure de Ge de type GeN_x [153], [154] ce qui est en accord avec l'attribution précédente du deuxième doublet à 30,3 eV du pic $\text{Ge}3d$ à des liaisons $\text{Ge} - \text{N}$.

Les spectres XPS obtenus pour la couche de Ge déposée dans un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$ présentent les mêmes environnements de liaisons que ceux obtenus pour un plasma $\text{Ar} + \text{NH}_3$, avec des pourcentages atomiques légèrement différents. Ainsi, l'ajout du NH_3 dans la

phase gazeuse nous a permis de réduire considérablement le taux de carbone dans les couches tout en dopant les couches avec de l'azote.

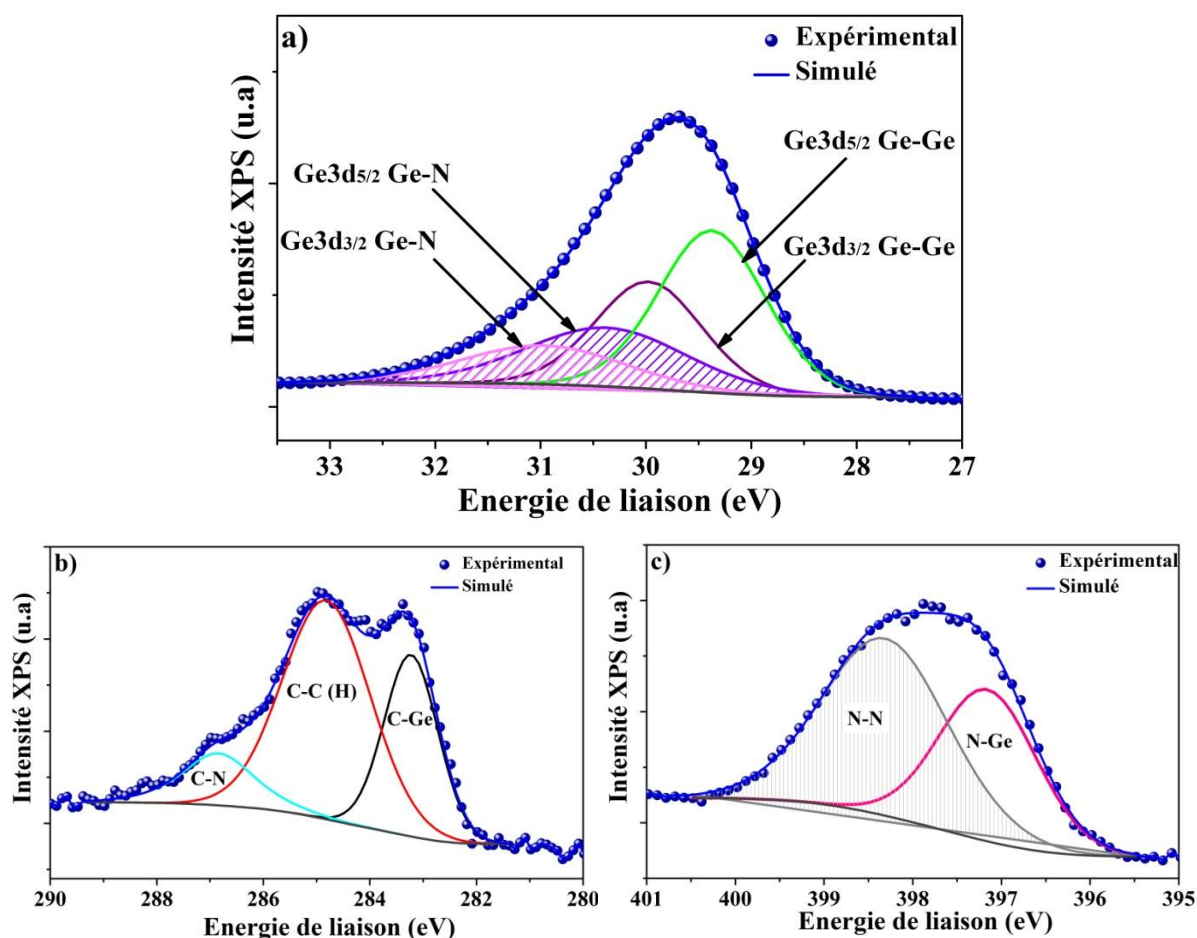
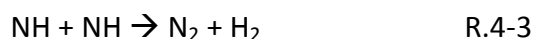
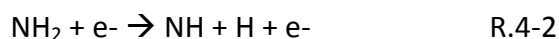
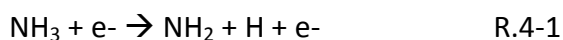


Figure 4. 4: Spectres XPS obtenus pour une couche de Ge déposée dans un plasma Ar + NH₃ ainsi que leurs ajustements : a) Ge3d dans la région entre 27 et 33 eV, b) C1s dans la région entre 280 et 290 eV, et c) N1s dans la région entre 395 et 401 eV

Afin de mieux comprendre les réactions mises en jeu lors de l'ajout de NH₃, nous avons étudié les spectres d'émission optique enregistrés pour les plasmas Ar + NH₃ + TDMAGe et Ar + H₂ + NH₃ + TDMAGe. Les spectres obtenus et présentés à la figure 4.5 montrent l'apparition des raies d'émission de CN (387 et 420nm), NH (325 et 337nm) [155], N₂ (315,9, 357,7, 380nm) [129], [156], H_α (656,3nm) et He (667,8nm). Malgré l'absence d'H₂ comme gaz réactif dans le plasma Ar + NH₃, la raie H_α (de très faible intensité) est tout de même visible sur le spectre. En effet, le NH₃ présent dans la phase gazeuse peut se dissocier par impact électronique selon les réactions de dissociation suivantes [157]:



Comme pour le dépôt de Ge dans un plasma Ar+H₂, les raies d'émissions de Ge ne sont pas visibles sur le spectre OES. Ainsi, nous supposons que le précurseur de germanium n'est pas complètement dissocié et que le Ge atomique n'est pas libéré dans la phase gazeuse. La dissociation du TDMAGe, par impact électronique, aboutirait donc à la formation de plusieurs radicaux comme GeN(CH₃), CH₃ ou CH₃N.

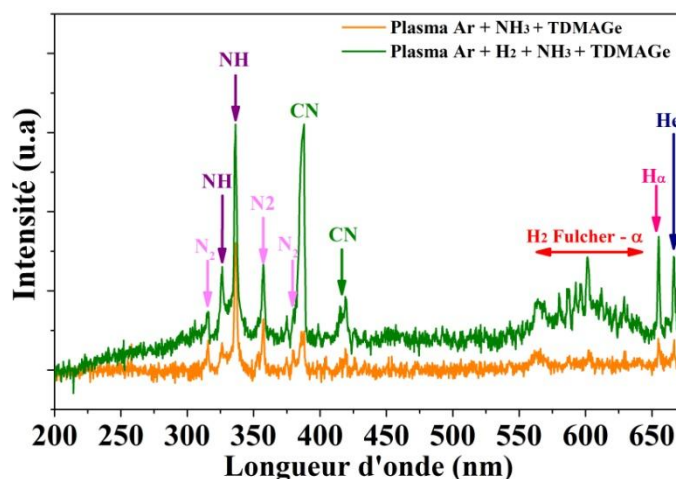
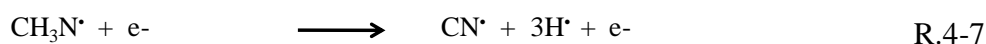
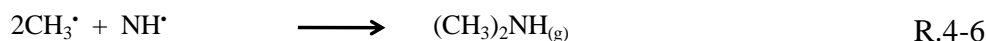
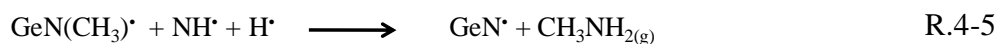
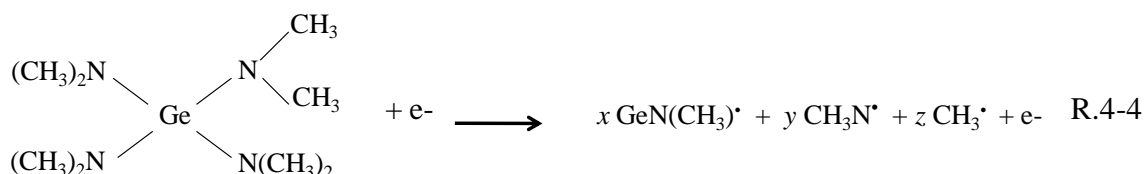


Figure 4. 5: Spectres d'émission optique entre 200 et 660 nm enregistrés pendant le dépôt d'une couche de germanium dans un plasma Ar + NH₃ et dans un plasma Ar + H₂ + NH₃

A partir des données obtenues par XPS et par OES, nous proposons alors le mécanisme réactionnel suivant :



L'étude réalisée dans cette première partie nous a permis de montrer qu'en variant les paramètres plasma nous avons pu contrôler la quantité de carbone présente dans les couches de Ge et issue de la dissociation du précurseur Ge. Nous avons montré qu'en augmentant la puissance plasma le taux de carbone dans les couches de Ge augmente. *A contrario*, l'augmentation de la pression induit une réduction du taux de carbone dans les couches de Ge. Nous avons aussi montré que l'hydrogène et l'ammoniac permettent d'éliminer les fragments organiques issus de la dissociation du précurseur. Cependant, l'effet

du NH_3 est plus marqué que celui de H_2 . Nous pensons que cette différence d'efficacité à réduire le taux de C pourrait être associée à un éventuel rôle des radicaux d'hydrogène dans la formation de liaisons Ge-C. Ceci a été déjà observé pour les dépôts ALD de nitrure de tungstène assisté par un plasma hydrogène [158]. A la suite de cette étude, nous allons vérifier si nous retrouvons les mêmes tendances pour le dépôt de couches de GeTe, en présence du précurseur de Te dans le plasma.

II- Effet de la variation des conditions de dépôt sur le taux de carbone dans les couches de GeTe

Dans cette deuxième partie, nous allons alors étudier l'effet de la variation de la puissance et/ou de la fréquence d'excitation, de la pression, de la proportion d'hydrogène, de la température du porte-substrat ainsi que de l'ajout de NH_3 sur le taux de carbone dans les couches de GeTe. De plus, nous allons étudier l'impact de chacun de ces paramètres sur la composition, les vitesses de dépôt et la température de cristallisation des couches obtenues. Les conditions de dépôt « références » sont résumées dans les tableaux 4.1 et 4.4. Nous notons que pour cette étude, les résultats XPS présentés ont été obtenus après décapage de la couche d'oxyde de surface des échantillons par abrasion ionique ($I = 0,5 \mu\text{A}$ et $U = 0,5 \text{ kV}$). En effet, pour des raisons techniques, la valise de transfert sous vide n'a pu être utilisée pour ces analyses et donc les couches de GeTe étaient légèrement oxydées en surface avant analyse XPS. Dans toute cette partie, nous utiliserons le rapport C/Ge pour suivre la variation du taux de carbone dans les couches de GeTe (le carbone étant majoritairement lié au Ge). Ainsi, la variation de C quantifiée à l'aide de ce rapport n'est pas liée à une variation de la composition des couches en Ge.

<i>Injecteur Ge</i>				<i>Injecteur Te</i>			
$f_{inj} \text{ (Hz)}$	$t_{ON}^{liq} \text{ (ms)}$	$t_{ON}^{mélange} \text{ (ms)}$	$P_{inj} \text{ (bar)}$	$f_{inj} \text{ (Hz)}$	$t_{ON}^{liq} \text{ (ms)}$	$t_{ON}^{mélange} \text{ (ms)}$	$P_{inj} \text{ (bar)}$
0,4	2	50	2,5	0,5	2	50	2,5

Tableau 4. 4: Paramètres d'injections avec f_{inj} correspondant à la fréquence d'injection, t_{ON}^{liq} le temps d'ouverture du premier injecteur liquide, $t_{ON}^{mélange}$ le temps d'ouverture du second injecteur mélange et P_{inj} la pression dans la chambre de mélange gaz + liquide.

II.1- Puissance et fréquence d'excitation

II.1.1- Puissance RF

Dans cette étude, les dépôts de GeTe sont réalisés en variant la puissance RF entre 50 et 200 W. L'évolution en fonction de la puissance RF des intensités normalisées des raies d'émission de H_α , CN et Te, ainsi que l'évolution du taux de carbone dans les couches de GeTe, sont présentées à la figure 4.6. Comme dans le cas des dépôts de Ge seul,

l'augmentation de la puissance RF induit une augmentation de la densité des espèces excitées dans le plasma et du taux de carbone dans les couches. Nous estimons ainsi que les phénomènes à l'origine de l'augmentation du taux de carbone dans les couches de GeTe en augmentant la puissance, sont similaires à ceux se produisant pour le dépôt de Ge seul. L'augmentation du taux de C est alors due soit à l'augmentation de la densité des fragments organiques issus de la dissociation des deux précurseurs organométalliques dans le plasma, soit aux réactions de transposition amorcées par les radicaux d'H.

Ensuite, nous avons analysé l'effet de la variation de la puissance RF sur la composition des couches de GeTe. Nous avons donc calculé pour chaque film, le rapport de concentrations atomiques Ge/(Ge+Te) à partir des pourcentages atomiques de Ge et Te obtenus aussi bien par XPS que par EDX (figure 4.7). La composition des couches de GeTe varie alors faiblement lorsque la puissance RF varie de 50 à 200W. Cependant nous observons une très légère tendance vers des compositions plus riches en Ge pour les fortes puissances RF. Nous notons que l'écart entre les compositions obtenues par XPS et par EDX est dû au gradient de composition présent dans les couches de GeTe. En effet, la profondeur d'analyse XPS ne dépassant pas 10 nm, la composition mesurée est donc celle des couches de surface. A l'opposé, la profondeur d'analyse en EDX étant de quelques μm , la composition mesurée est ainsi une composition moyenne sur toute l'épaisseur du film. Mais aussi, le fait que toutes les compositions mesurées en XPS soient toujours plus riches en Ge que celles obtenues par EDX suggèrent que cette différence pourrait aussi être due à une abrasion préférentielle du Te lors de l'abrasion ionique dans l'XPS afin de retirer l'oxyde natif de surface.

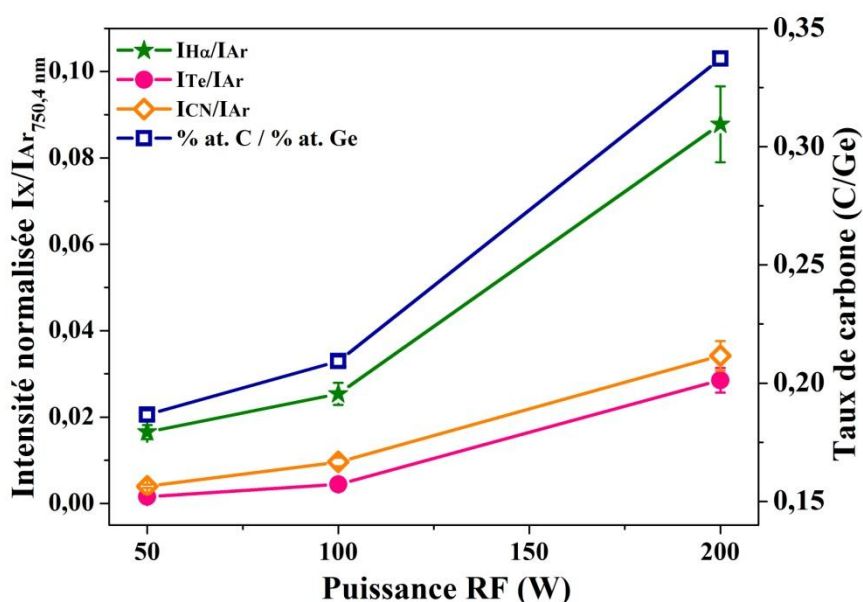


Figure 4. 6: Evolution des intensités normalisées des raies d'émission des espèces excitées H_{α} ($I_{H_{\alpha}}^{656,3nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$), CN ($I_{CN}^{387nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$) et Te ($I_{Te}^{238,6nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$) et du taux de carbone dans les couches de GeTe en fonction de la puissance RF.

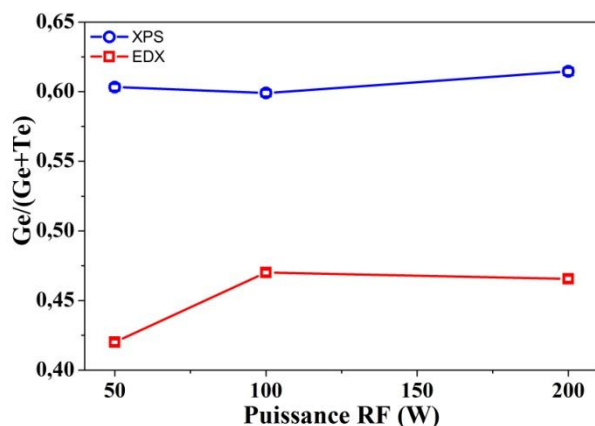


Figure 4.7 : Rapports de concentrations atomiques $Ge/(Ge+Te)$ en fonction de la puissance RF calculés à partir des pourcentages atomiques de Ge et Te obtenus par XPS et par EDX

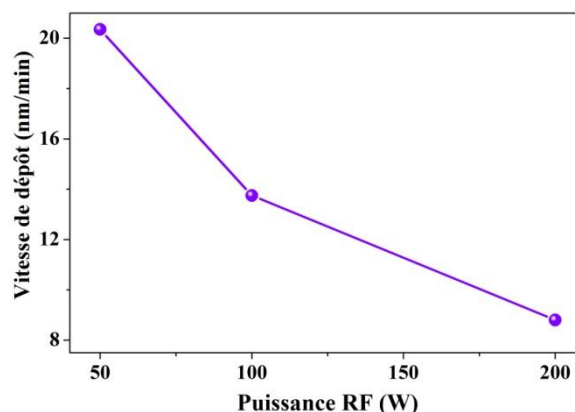


Figure 4.8 : Vitesse de dépôt des couches de GeTe en fonction de la puissance RF

La figure 4.8 présente la vitesse de dépôt des couches de GeTe en fonction de la puissance RF. Nous notons que la vitesse de dépôt a été déterminée à partir des épaisseurs mesurées au MEB (Microscopie Electronique à Balayage). D'autres techniques, notamment l'ellipsométrie ou le XRR (X-Ray Reflectivity), sont généralement utilisées pour déterminer l'épaisseur des couches minces. Toutefois, comme nous l'avons déjà montré dans le chapitre 3, il existe un gradient de composition dans les couches de GeTe ce qui rend la modélisation des données expérimentales obtenues par ellipsométrie et par XRR très difficile. Nous n'avons ainsi pas réussi à déterminer l'épaisseur des couches par ces deux méthodes de caractérisation, d'où le choix du MEB. La figure 4.8 montre que la vitesse de dépôt des couches diminue avec l'augmentation de la puissance RF. Cette diminution est probablement due à un effet de gravure par les radicaux d'hydrogène des espèces adsorbées en surface du film. Compte tenu de l'augmentation importante de la densité des radicaux H avec la puissance, ces mécanismes de gravure sont alors très probables. Néanmoins un autre phénomène pourrait être aussi à l'origine de la réduction de la vitesse de dépôt. En effet, l'augmentation de la puissance augmente le degré de dissociation des précurseurs aboutissant alors à la formation de radicaux de plus petites tailles. Ces radicaux ayant alors un encombrement stérique moins important s'incorporent plus facilement dans les couches. Les couches obtenues sont donc moins épaisses mais seraient alors plus denses.

Les températures de cristallisation T_c des couches de GeTe ont été déterminées par réflectivité optique. Ces valeurs de T_c sont plutôt bien corrélées avec la variation du taux de carbone dans les couches de GeTe. En augmentant la puissance, le taux de carbone dans les couches augmente ainsi que la température de cristallisation (figure 4.9). Il serait donc préférable, afin de réduire le taux de carbone, de réaliser les dépôts à faible puissance.

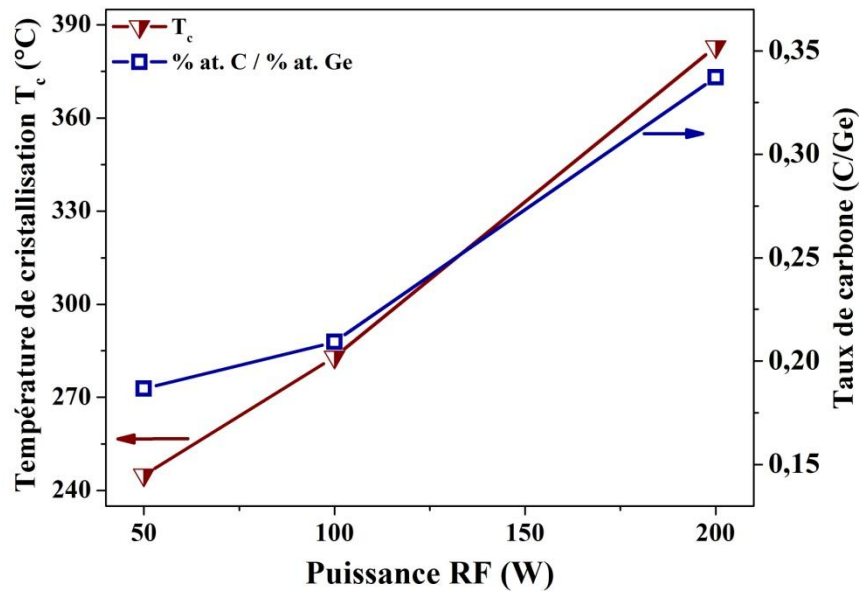


Figure 4.9: Evolution du taux de carbone et de la température de cristallisation T_c pour des couches de GeTe en fonction de la puissance RF.

II.1.2- Fréquence d'excitation

Dans cette section, nous allons étudier l'effet d'un plasma à double fréquence (DF) sur le taux de carbone et la composition des couches de GeTe. Dans un premier temps, les couches sont déposées en ajoutant à la puissance RF (13.56 MHz) une puissance BF (400 kHz) de 100 W. Ensuite, les couches sont déposées en variant le rapport $P_{BF}/(P_{RF+BF})$ avec une puissance totale P_{RF+BF} constante de 200W. Les figures 4.10 et 4.11 montrent l'évolution de l'intensité normalisée de la raie d'émission H_α et du taux de carbone dans les couches de GeTe en fonction de la puissance et des fréquences d'excitations utilisées. Lorsque nous ajoutons à la puissance RF une puissance BF de 100 W, nous observons une croissance significative de l'intensité normalisée de la raie H_α , qui peut être reliée en première approximation à une augmentation de la densité des radicaux H atomiques dans le plasma, et du taux de carbone dans les couches de GeTe. Comparé aux couches de GeTe déposées uniquement en RF, la quantité de carbone a doublé avec le plasma à double fréquence RF+BF. De même, à puissance totale constante ($P_{RF+BF} = 200$ W), l'augmentation de la proportion de puissance BF induit une augmentation de la densité des radicaux H et du taux de carbone dans les couches de GeTe (figure 4.12).

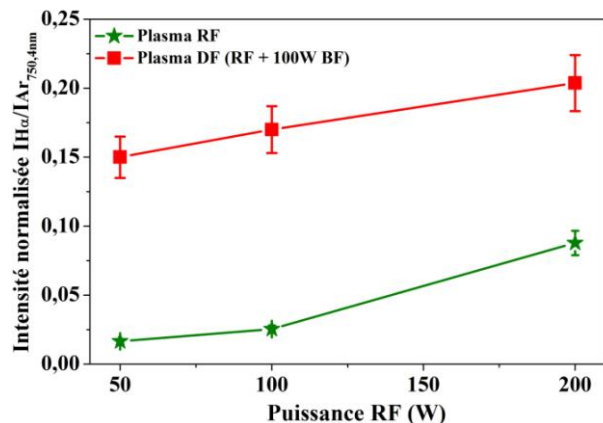


Figure 4. 10 : Intensité normalisée de la raie d'émission H_α ($I_H^{656,3nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$) en fonction de la puissance dans un plasma RF et dans un plasma à double fréquence RF + BF

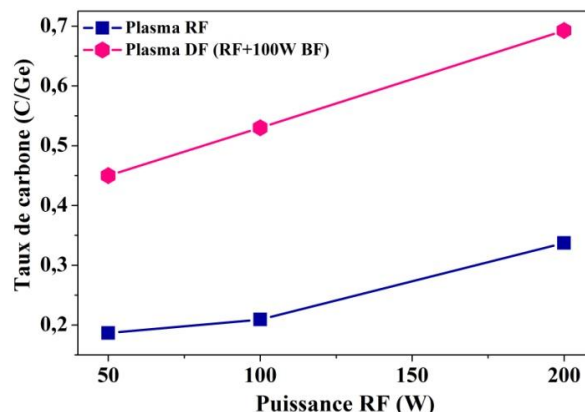


Figure 4. 11 : Taux de carbone dans les couches de GeTe en fonction de la puissance dans un plasma RF et dans un plasma à double fréquence RF + BF

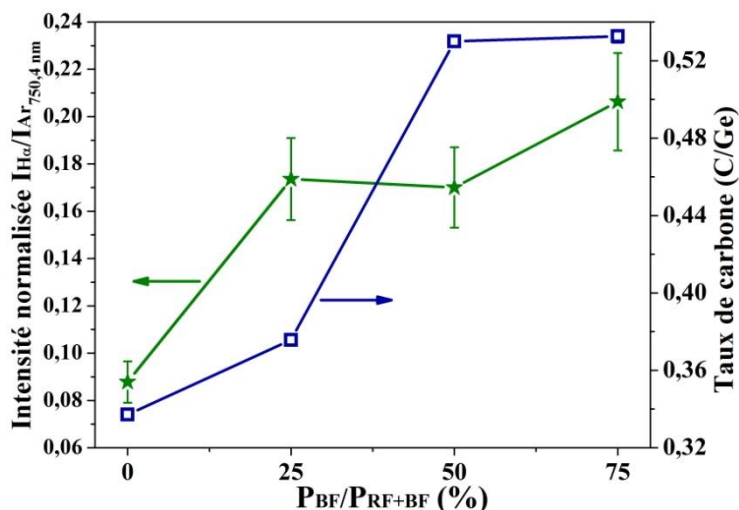
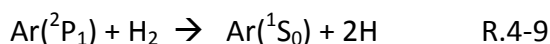
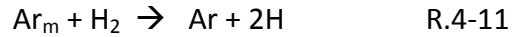
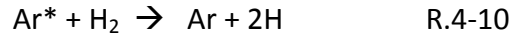


Figure 4. 12: Intensité normalisée de la raie d'émission H_α ($I_H^{656,3nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$) et du taux de carbone dans les couches de GeTe en variant la proportion de la composante BF dans le plasma de dépôt à puissance totale constante P_{RF+BF} de 200W

L'augmentation de la densité des radicaux H en ajoutant une composante BF à un plasma RF a été déjà observée dans les travaux de Piallat *et al.* sur le dépôt de couches de TiN par PE-MOCVD dans un réacteur proche à celui utilisé dans ce travail [159]. Cette augmentation a été corrélée à un degré d'excitation très élevé de l'Ar activant ainsi la dissociation des molécules d' H_2 présentes dans le plasma suivant la réaction suivante [160]:



D'une manière plus générale, les réactions qui peuvent se produire entre les espèces d'Ar excitées (Ar^*) ou métastables (Ar_m) avec l' H_2 en ajoutant une composante BF sont les suivantes [161], [162]:



Par ailleurs, l'ajout d'une composante BF peut induire aussi une dissociation plus efficace des précurseurs introduits au plasma de dépôt. En effet, plusieurs travaux ont montré que la dissociation des molécules présentes dans la phase gazeuse peut être améliorée en croisant la fréquence d'excitation avec la fréquence ionique du plasma [159], [163]. A une fréquence d'excitation inférieure à la fréquence ionique (quelques MHz), les ions et les molécules suivent le champ. Ceci induit donc une augmentation de leur température et facilite ainsi leur dissociation. L'augmentation du taux de carbone dans les couches peut donc être associée à une plus grande quantité de fragments organiques issus de la dissociation des molécules de précurseurs grâce à la BF. Toutefois, nous ne pouvons pas éliminer la possibilité que les réactions de transposition (R.3-1), amorcées par les radicaux d'hydrogène, soient aussi à l'origine de l'augmentation du taux de carbone dans les couches.

La figure 4.13 présente la composition des couches de GeTe obtenue par XPS et EDX en fonction de la puissance et des fréquences d'excitations utilisées. Les couches de GeTe déposées dans un plasma à double fréquence sont plus riches en Ge comparées à celle obtenues à partir d'un plasma RF. De plus, en augmentant la proportion de la composante BF, les couches de GeTe s'enrichissent en Ge (figure 4.14).

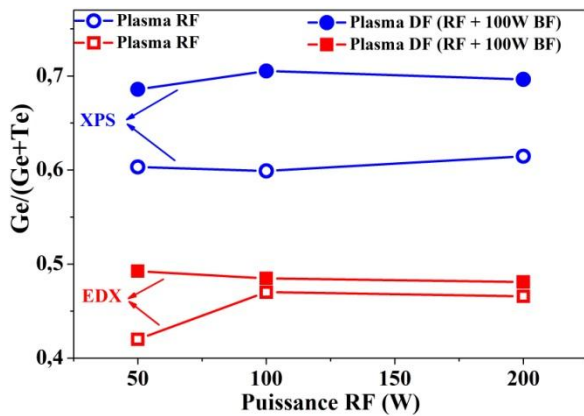


Figure 4. 13 : Compositions de couches de GeTe obtenues par XPS et EDX en fonction de la puissance dans un plasma RF et dans un plasma DF (RF+100W BF)

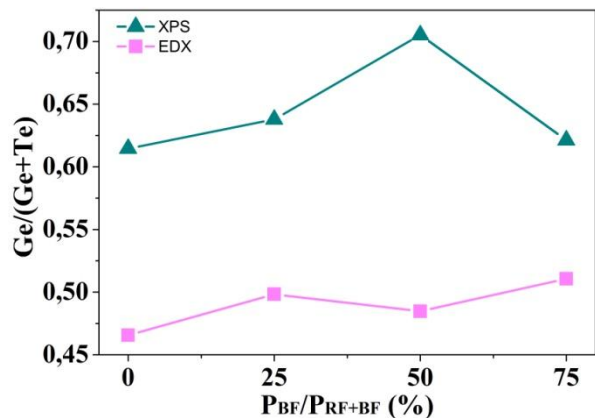


Figure 4. 14 : Compositions de couches de GeTe obtenues par XPS et EDX en fonction du rapport P_{BF}/P_{RF+BF} à puissance totale constante de 200W

Il est important de noter que le gradient de composition présent dans les couches complique souvent l'étude de la composition en fonction des paramètres de dépôts. C'est pourquoi, avant d'émettre des hypothèses sur les tendances observées, il est nécessaire de comparer les compositions obtenues par XPS avec celles déterminées par EDX. A titre d'exemple, la chute du pourcentage de Ge dans les couches de GeTe déposées à partir d'un

plasma avec 75% de BF (figure 4.14) semble ne pas être représentative de l'échantillon comme les mesures EDX l'attestent en donnant un résultat opposé. Cette diminution constatée en XPS pourrait donc être très locale.

Des analyses par faisceaux d'ions en mode ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) réalisées sur des échantillons déposés à partir de plasmas avec ou sans BF montrent que les couches de GeTe déposées par PE-MOCVD renferment une très grande quantité d'hydrogène. De plus, le pourcentage d'hydrogène a doublé en ajoutant la composante BF (tableau 4.5). Cet hydrogène peut alors être présent sous forme de liaisons Ge – H, Te – H, C – H et sous forme d'hydrogène moléculaire. La forte concentration en hydrogène dans les couches est associée à la fragmentation importante des précurseurs et à la grande densité de radicaux H dans le plasma avec l'ajout de la composante BF.

Echantillon	% d'hydrogène mesuré par ERDA
GeTe 200W RF	24,4 % (± 2)
GeTe 200W RF + 100W BF	55,4 % ($\pm 3,5$)

Tableau 4.5: Pourcentage atomique d'hydrogène dans les couches de GeTe déposées dans un plasma avec ou sans ajout de BF.

La variation de la vitesse de dépôt des couches de GeTe en fonction de la composante BF est présentée à la figure 4.15. En augmentant la composante BF, la vitesse de dépôt diminue légèrement. Cette diminution est probablement due aux réactions de gravure favorisées par l'augmentation de la densité de radicaux H dans le plasma ou à la réduction de la taille des fragments issus de la dissociation des précurseurs. Ainsi, nous avons obtenu les mêmes tendances que celles obtenues en étudiant l'effet de la puissance RF : en augmentant l'énergie fournie au plasma, le taux de carbone augmente et la vitesse de dépôt diminue.

La figure 4.16 présente les courbes de réflectivité en fonction de la température obtenues pour des couches de GeTe déposées en variant la proportion de la composante BF dans le plasma. Les températures de cristallisation augmentent lorsque la proportion de BF dans le plasma augmente, *i.e.* en même temps que le taux de carbone et de Ge augmentent dans les couches.

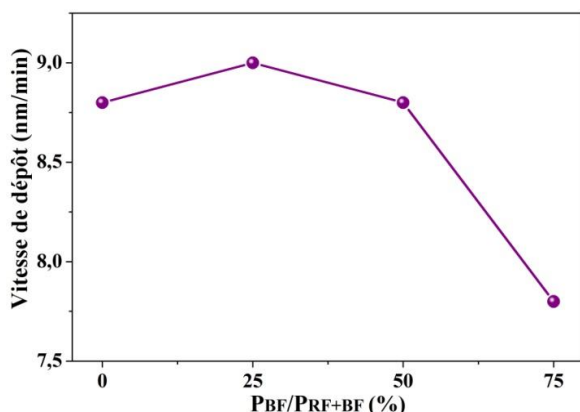


Figure 4. 15 : Vitesse de dépôt des couches de GeTe en fonction du rapport P_{BF}/P_{RF+BF} .

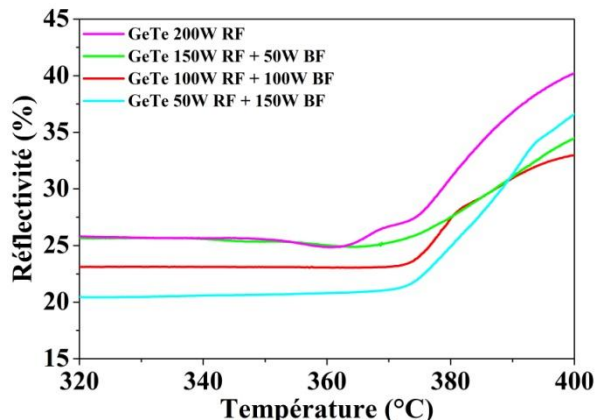


Figure 4. 16 : Courbes de réflectivité en fonction de la température obtenues pour des couches de GeTe déposées en variant le rapport P_{BF}/P_{RF+BF} .

II.2- Pression

Les couches de GeTe ont été déposées en variant la pression entre 2,5 et 10 Torr. La pression à l'intérieur de la chambre de dépôt a été contrôlée par le degré d'ouverture de la vanne papillon. La figure 4.17 montre, en fonction de la pression, l'évolution des intensités normalisées des raies d'émissions H_α , CN et Te ainsi que le taux de carbone mesuré dans les couches. Le taux de carbone diminue considérablement lorsque la pression augmente. De plus, les intensités d'émissions évoluent de la même façon que pour les dépôts de Ge seul. Les phénomènes à l'origine de l'élimination du carbone dans les couches semblent être similaires pour les dépôts de Ge et GeTe.

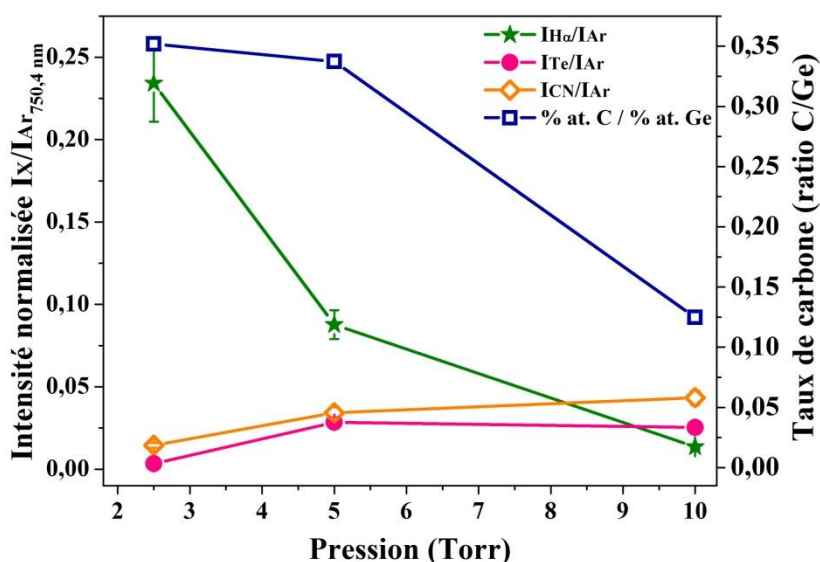


Figure 4. 17: Evolution des intensités normalisées des raies d'émission des espèces excitées H_α ($I_{H_\alpha}^{656,3nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$), CN ($I_{CN}^{387nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$) et Te ($I_{Te}^{238,6nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$) et du taux de carbone dans les couches de GeTe en fonction de la pression de dépôt.

Le rapport $\text{Ge}/(\text{Ge}+\text{Te})$, calculé à partir des pourcentages atomiques de Ge et Te obtenus par XPS et EDX, est présenté à la figure 4.18. Lorsque la pression augmente, le pourcentage de Ge dans les couches diminue et les couches s'enrichissent alors en Te. Ainsi, afin de pouvoir déposer des couches de GeTe de composition parfaitement stœchiométrique tout en comportant un faible taux de carbone, il sera nécessaire d'ajuster les paramètres d'injections des précurseurs organométalliques.

À la figure 4.19 est tracée la vitesse de dépôt des couches de GeTe en fonction de la pression. En augmentant la pression, la vitesse de dépôt diminue. Contrairement à ce qui a été obtenu précédemment, la baisse de vitesse de dépôt est accompagnée d'une réduction du taux de carbone dans les couches. Cette baisse de vitesse de dépôt peut être associée à une réduction de la quantité des espèces réactives participant à la croissance du film, qui est due soit :

- à une dissociation moins importante des précurseurs de Ge et Te à cause de la diminution de la T_e ;
- à une élimination plus efficace des radicaux C_xH_y par les radicaux H du fait que les collisions entre radicaux sont plus probables lorsque la pression augmente ;
- à un effet combiné de ces deux phénomènes.

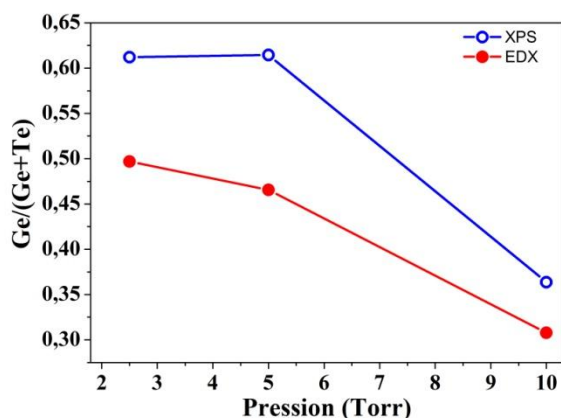


Figure 4. 18 : Compositions des couches de GeTe obtenues par XPS et EDX en fonction de la pression de dépôt.

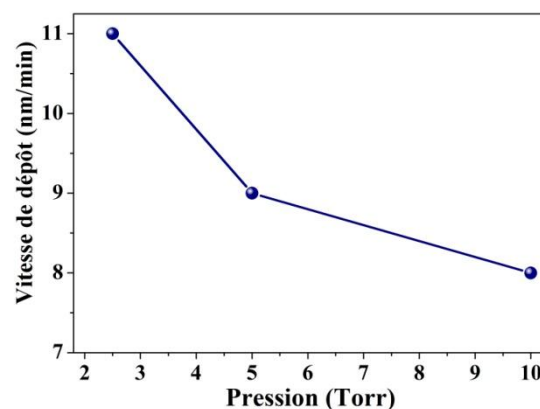


Figure 4. 19 : Vitesse de dépôt des couches de GeTe en fonction de la pression de dépôt.

L'effet de la pression de dépôt sur les températures de cristallisation des couches de GeTe est présenté à la figure 4.20. Lorsque l'on augmente la pression, le taux de carbone dans les couches diminue, conduisant à une diminution de la température de cristallisation. Une température de cristallisation de 257 °C est obtenue pour la couche de GeTe déposée à 10 Torr contre 383 °C dans les conditions de références (5 Torr). Nous avons donc réussi à réduire la T_c des couches GeTe déposées par PE-MOCVD. Il faut tout de même noter qu'un matériau GeTe riche en Te, possède une T_c supérieure à celle d'un GeTe stœchiométrique

[164]. Ceci suggère donc que la réduction de la T_c serait plus importante pour une pression de 10 Torr avec des paramètres d'injection ajustés de façon à obtenir une couche de GeTe beaucoup plus stœchiométrique (la couche déposée à 10 Torr étant riche en Te).

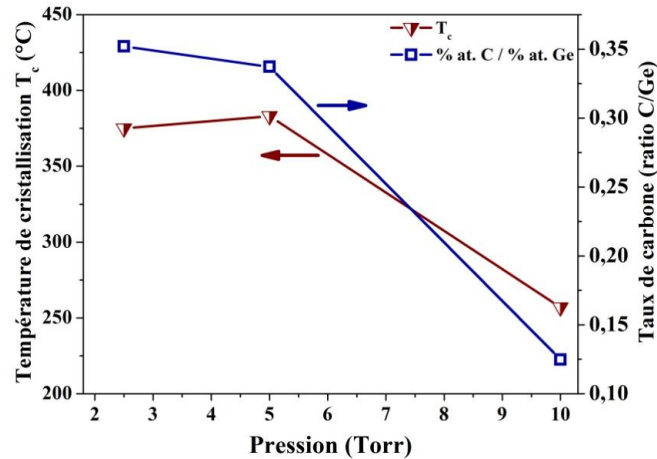


Figure 4. 20: Taux de carbone et température de cristallisation T_c de films de GeTe déposés à différentes pressions.

II.3- Taux de H_2 dans la phase gazeuse

Afin d'étudier l'impact du taux de H_2 dans la phase gazeuse sur le taux de carbone dans les couches de GeTe, des films ont été déposés dans un plasma à 25, 50 et 95% de H_2 . Le taux de carbone, ainsi que les intensités normalisées des raies H_α , CN et Te en fonction de la proportion de H_2 dans la phase gazeuse, sont présentés dans la figure 4.21. En augmentant le taux de H_2 , la densité de radicaux H augmente et le rapport C/Ge diminue. Ce comportement est similaire à celui obtenu en variant le pourcentage de H_2 dans la phase gazeuse dans le cas des dépôts de Ge seul.

Le taux de H_2 influe aussi sur la stœchiométrie des couches obtenues (figure 4.22). En enrichissant la phase gazeuse en H_2 , le pourcentage de Ge dans les couches augmente. Il semble qu'il existe une corrélation entre la densité des radicaux H dans la phase plasma et la composition des couches de GeTe. En effet, lorsque la pression augmente, la densité de radicaux H diminue et les couches s'enrichissent en Te. En revanche, lorsque la puissance ou le ratio d'hydrogène augmente, la densité des radicaux H augmente et le pourcentage de Te diminue. Afin de vérifier l'origine de cette variation, nous avons mesuré les vitesses de dépôt d'une couche de Ge et de Te dans un plasma H_2 . Les mesures d'épaisseur obtenues par MEB montrent que le Te se dépose beaucoup plus rapidement ($v_{dep}^{Te} = 14\text{nm/min}$) que le Ge ($v_{dep}^{Ge} = 4\text{nm/min}$) dans un plasma H_2 . L'appauvrissement des couches en Te lorsque la densité des radicaux H augmente dans le plasma serait alors dû à une gravure préférentielle du Te par les radicaux d'hydrogène sous forme de TeH_2 , un gaz qui est très volatil ($T_{évap} = -1^\circ\text{C}$)[165].

Les vitesses de dépôt mesurées en fonction du rapport de flux $H_2/(H_2+Ar)$ sont présentées à la figure 4.23. En enrichissant le plasma en hydrogène, les vitesses de dépôts sont réduites. Ceci est dû à la gravure des radicaux C_xH_y (et potentiellement Te) qui est accentuée en présence d'une densité importante de radicaux H. Ainsi, en augmentant le débit de H_2 dans la phase gazeuse nous retrouvons, comme dans le cas de la pression, une diminution de la vitesse de dépôt et du taux de carbone dans les couches de GeTe.

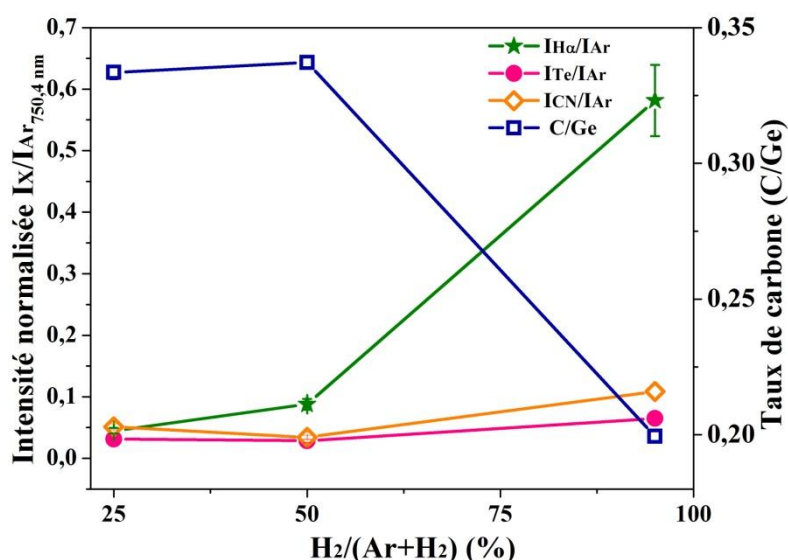


Figure 4. 21: Evolution des intensités normalisées des raies d'émission des espèces excitées H_α ($I_{H_\alpha}^{656,3\text{ nm}}/I_{Ar}^{750,4\text{ nm}}$), CN ($I_{CN}^{387\text{ nm}}/I_{Ar}^{750,4\text{ nm}}$) et Te ($I_{Te}^{238,6\text{ nm}}/I_{Ar}^{750,4\text{ nm}}$) et du taux de carbone dans les couches de GeTe en fonction de la proportion d' H_2 introduite dans la phase gazeuse ($H_2/Ar+H_2$).

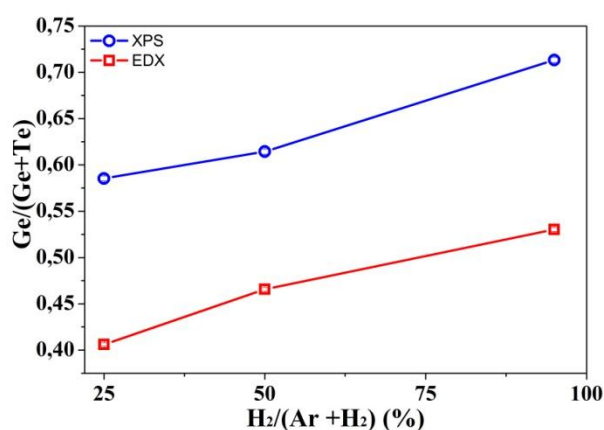


Figure 4. 22 : Compositions des couches de GeTe obtenues par XPS et EDX en fonction de la proportion d' H_2 introduite dans la phase gazeuse ($H_2/Ar+H_2$)

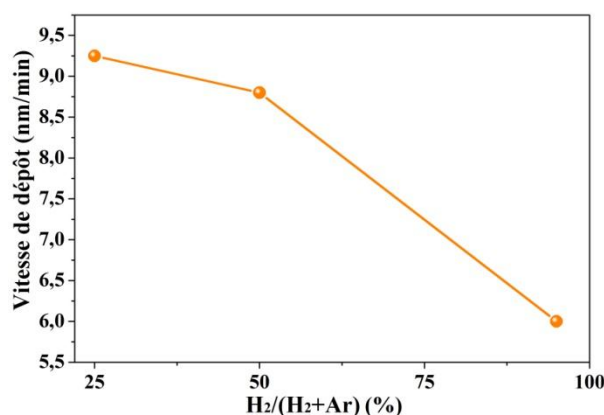


Figure 4. 23 : Vitesse de dépôt des couches de GeTe en fonction de la proportion d' H_2 introduite dans la phase gazeuse ($H_2/Ar+H_2$)

Pour démontrer l'effet du taux de H_2 dans le plasma sur les propriétés de changement de phase des couches obtenues, nous avons réalisé des mesures de réflectivité en température (figure 4.24). Les couches de GeTe obtenues dans un plasma à 25 et 50 % de

H₂ présentent des T_c très élevées (T_c ≈ 380 °C) à cause des fortes teneurs en carbone (14 à 16 % de C). Cependant, la couche de GeTe déposée dans un plasma à 95 % de H₂, ne présente plus une transition suffisamment marquée pour déterminer une T_c. Ce comportement est lié au fort pourcentage de Ge dans la couche. Les paramètres d'injection devront alors être ajustés afin d'obtenir une couche de GeTe stœchiométrique dans ces conditions.

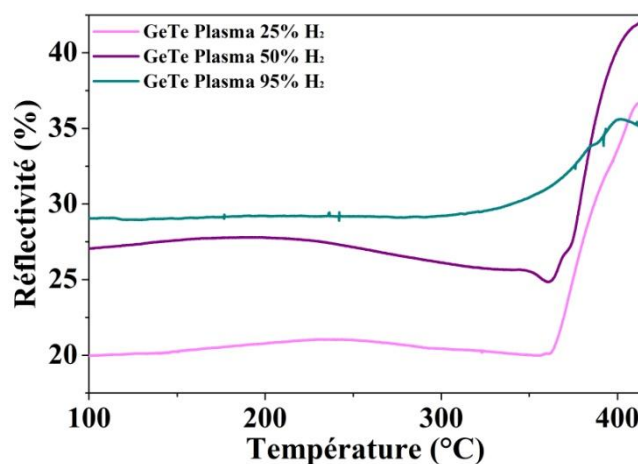


Figure 4. 24: Mesures de réflectivité obtenues sur des couches de GeTe déposées avec différents taux d'H₂ dans la phase gazeuse (rapport H₂/(Ar+H₂)).

II.4- Température du porte-substrat

Nous avons étudié aussi l'impact de la température du porte substrat sur le taux de carbone incorporé dans les couches de GeTe. Une augmentation de la température du porte-substrat pourrait favoriser la désorption des fragments organiques adsorbés en surface et permettrait ainsi la réduction du taux d'impuretés (comme le carbone) dans les couches déposées [166], [167]. Pour vérifier cette hypothèse, des couches de GeTe ont été déposées en faisant varier la température du porte substrat entre 140 et 250 °C. Les rapports C/Ge obtenus par XPS sont présentés à la figure 4.25. Contrairement à ce que nous attendions, la température du porte-substrat n'a pas d'effet sur la contamination carbone. En augmentant la température, le rapport C/Ge varie très peu et ne présente aucune tendance. Il se peut que des températures supérieures soient nécessaires pour accélérer la désorption de ces fragments organiques. Comme notre but est de déposer des couches amorphes, la température maximale a été limitée à 250 °C afin de rester en dessous de la température de cristallisation de nos films de GeTe élaborés par PE-MOCVD.

Dans un second temps, nous avons étudié l'effet de la température du porte-substrat sur la composition des couches déposées. Les rapports Ge/(Ge+Te) en fonction de la température du porte-substrat, obtenus par XPS et EDX, sont présentés à la figure 4.26. Les résultats XPS montrent de faibles variations de la composition en fonction de la température de dépôt. Cependant, les résultats EDX indiquent une légère diminution du pourcentage

moyen de Ge sur toute l'épaisseur du film pour des températures supérieures à 180 °C. Cette variation reste cependant faible. Il semble donc que la température du porte-substrat a un faible effet sur la composition des couches de GeTe. De plus, les mesures de réflectivité montrent que les couches de GeTe déposées entre 140 et 250 °C présentent toutes des températures de cristallisation assez proches (T_c autour de 383 °C). Ceci est cohérent avec la faible variation de composition des films avec l'augmentation de la température de dépôt.

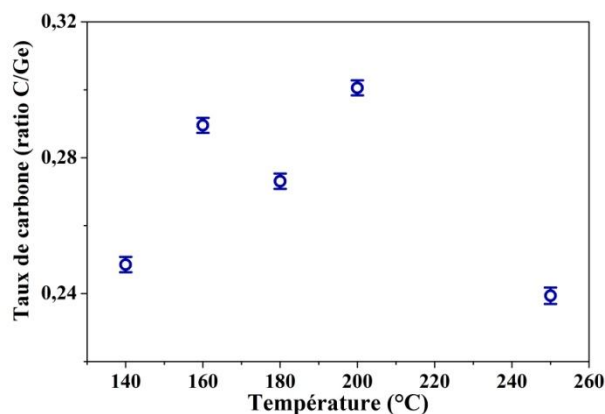


Figure 4. 25 : Taux de carbone mesuré par XPS dans les couches de GeTe en fonction de la température du porte-substrat.

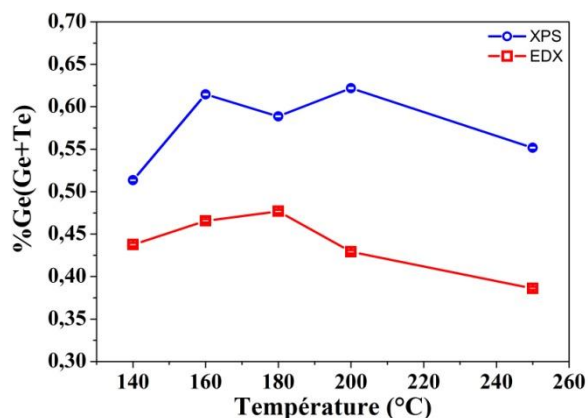


Figure 4. 26 : Compositions de couches de GeTe obtenues par XPS et EDX en fonction de la température du porte-substrat.

L'évolution de la vitesse de dépôt des couches de GeTe en fonction de la température du porte-substrat est représentée à la figure 4.27. Lorsque la température du porte substrat augmente, la vitesse de dépôt augmente. Ce résultat montre que l'augmentation de la température du substrat semble favoriser l'adsorption des espèces réactives à la surface du substrat [168].

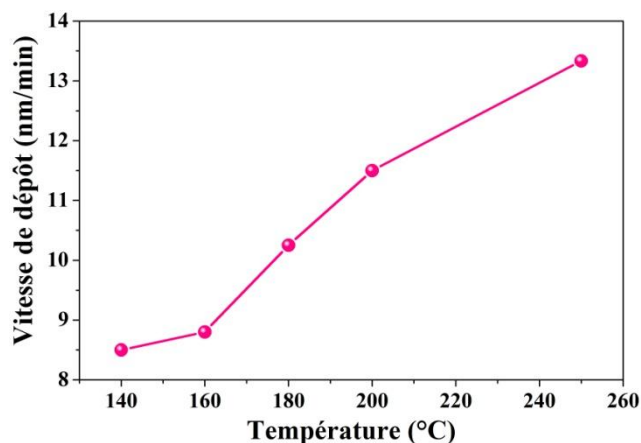


Figure 4. 27: Vitesse de dépôt des couches de GeTe en fonction de la température du porte-substrat.

II.5- Ajout de NH_3

Comme nous l'avons vu précédemment, l'ajout de NH_3 dans la phase gazeuse nous a permis de réduire considérablement le taux de carbone dans les couches de Ge. Nous allons

donc étudier l'effet de l'introduction et du débit de NH_3 sur le taux de carbone dans les couches GeTe. Pour ce faire, des couches de GeTe ont été déposées dans un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$ en faisant varier le débit de NH_3 entre 0 et 300 sccm et avec un rapport $D_{\text{Ar}}/D_{\text{H}_2}$ fixé à 3. Les débits de gaz utilisés pour cette étude sont récapitulés dans le tableau 4.6.

	D_{Ar} (sccm)	D_{H_2} (sccm)	D_{NH_3} (sccm)
GeTe #1	750	250	0
GeTe #2	694	231	75
GeTe #3	638	212	150
GeTe #4	525	175	300

Tableau 4. 6: Débits de gaz utilisés pour étudier l'effet de la variation du débit de NH_3 sur le taux de carbone dans les couches GeTe avec D_{Ar} , D_{H_2} et D_{NH_3} les débits d'argon, d'hydrogène et d'ammoniac (débit total constant de 1000 sccm).

La figure 4.28 présente les évolutions en fonction du débit de NH_3 des intensités normalisées des raies d'émission H_α et NH ainsi que du taux de carbone dans les couches de GeTe. En augmentant le débit de NH_3 , la densité de radicaux NH dans le plasma augmente et le taux de carbone dans les couches diminue considérablement. Ceci confirme donc notre hypothèse proposée précédemment (R.4-6) sur le rôle des radicaux NH dans l'élimination des fragments organiques issus de la dissociation des précurseurs TDMAGe et DIPTe. Plus la réaction entre les radicaux NH et les fragments organiques se produit, plus la quantité de carbone incorporée dans les couches devient faible. Par ailleurs, nous remarquons qu'en ajoutant 75 sccm de NH_3 , la densité de radicaux H dans le plasma diminue. Cette baisse est associée à la réduction de la proportion d'hydrogène introduite dans la phase gazeuse. En revanche, pour des débits de NH_3 supérieurs à 75 sccm, la densité de radicaux H augmente légèrement. Cette augmentation est probablement due à la production de radicaux H à partir des réactions de dissociation du NH_3 (R.4-1 \rightarrow R.4-3). Nous notons que les radicaux H peuvent aussi participer aux réactions d'élimination des fragments organiques et alors réduire le taux de carbone dans les couches déposées. En outre, la densité des radicaux H étant plus faible dans un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$ comparé à un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2$, les réactions de transpositions peuvent ainsi être limitées ce qui permet de réduire davantage le taux de carbone dans les couches.

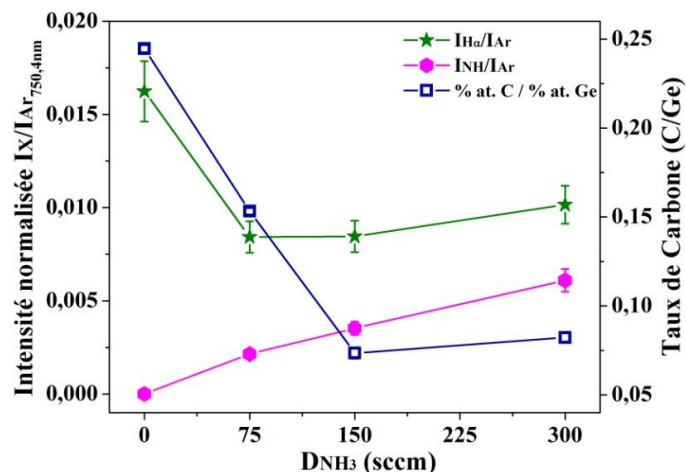


Figure 4. 28: Evolution des intensités normalisées des raies d'émission H_{α} ($I_{H\alpha}^{656,3}/I_{Ar}^{750,4nm}$) et NH ($I_{NH}^{337nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$) et du taux de carbone dans les couches de GeTe en fonction du débit de NH_3 .

Nous avons ensuite étudié l'effet du débit de NH_3 sur la composition des couches. La figure 4.29 présente les rapports $Ge/(Ge+Te)$, obtenus par XPS et EDX, en fonction du débit de NH_3 . Nous remarquons alors qu'en enrichissant la phase plasma avec du NH_3 , les couches s'enrichissent en Te (chute du pourcentage de Ge). Ceci peut être dû :

- ✓ à la diminution de la densité des radicaux H dans le plasma, ce qui limite les effets de gravure du Te,
- ✓ à un dépôt de Te plus rapide que celui de Ge en présence du NH_3 .

Afin de vérifier cette deuxième hypothèse, le Ge et le Te ont été déposés séparément dans un plasma $Ar + H_2 + NH_3$ avec 300 sccm de NH_3 . Le calcul des vitesses de dépôt à partir des épaisseurs mesurées au MEB montre que les couches de Ge se déposent à 24 nm/min contre 40 nm/min pour les couches de Te. Le Te se dépose donc plus rapidement que le Ge dans un plasma $Ar + H_2$ comportant du NH_3 .

Nous notons aussi que contrairement aux films de Ge déposés dans un plasma $Ar + H_2 + NH_3$, les couches de GeTe déposées en présence du NH_3 sont exemptes d'azote. Il semble ainsi que dans les couches déposées sous NH_3 , en présence du précurseur DIPTe, les liaisons Ge – N disparaissent au profit de liaisons Ge – Te. Toutefois nous n'avons pas réussi à identifier l'origine de ce phénomène.

Sur la figure 4.30 est tracée l'évolution de la vitesse de dépôt des couches GeTe en fonction du débit de NH_3 . La vitesse de dépôt des couches de GeTe augmente avec le débit de NH_3 . Il semble que la présence de NH_3 dans la phase gazeuse favorise la dissociation des précurseurs et la croissance des couches de GeTe. De plus, la densité des radicaux H étant réduite, les réactions de gravure sont alors de plus en plus limitées à mesure que le taux de NH_3 introduit dans la phase plasma augmente.

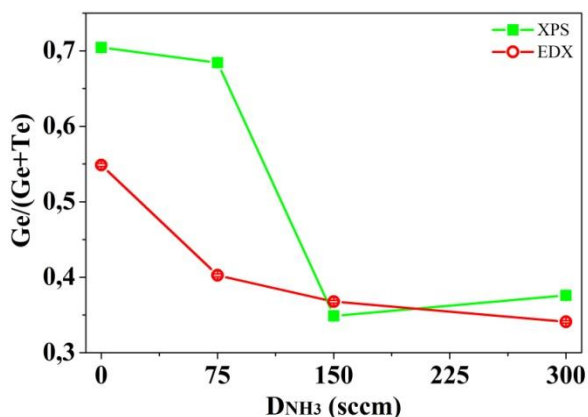


Figure 4. 29 : $\text{Ge}/(\text{Ge}+\text{Te})$ déterminé par XPS et EDX en fonction du débit de NH_3 pour des films de GeTe déposés dans un mélange $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$.

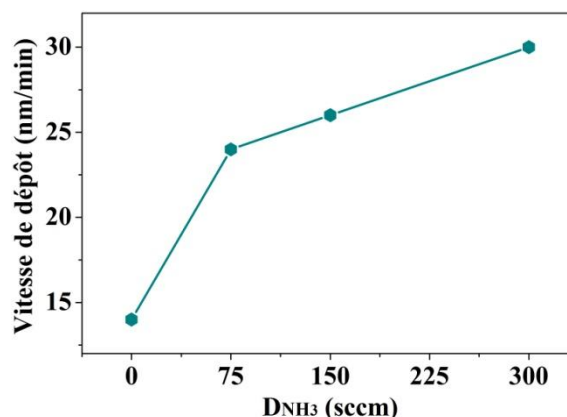


Figure 4. 30 : Vitesse de dépôt des couches de GeTe obtenues par MEB en fonction du débit de NH_3 .

Enfin, l'impact de la variation du débit de NH_3 sur les propriétés de changement de phase des couches de GeTe, en particulier sur la température de cristallisation, a été analysé par des mesures de réflectivité en température. Sur la figure 4.31 sont tracées les températures de cristallisation des couches de GeTe en fonction du débit de NH_3 . La température de cristallisation des couches de GeTe diminue avec l'augmentation du débit de NH_3 . Cette baisse est principalement corrélée à la chute du taux de carbone dans les couches de GeTe.

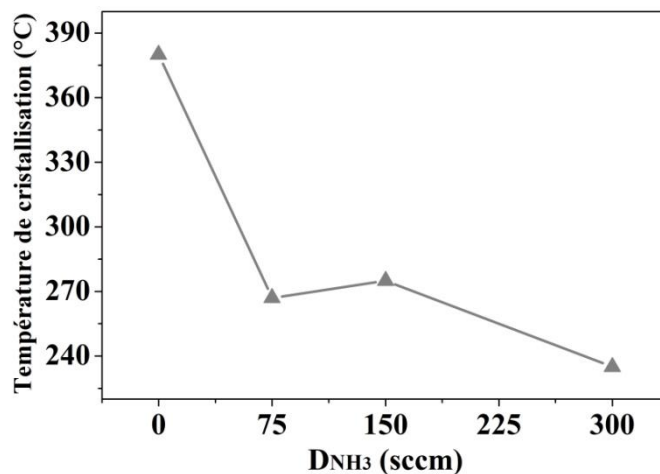


Figure 4. 31: Température de cristallisation de couches de GeTe déposées dans un plasma $\text{Ar}+\text{H}_2+\text{NH}_3$ en fonction du débit de NH_3 .

Pour résumer, en ajoutant du NH_3 dans la phase plasma, nous avons réussi à réduire le taux de carbone dans les couches de GeTe et par conséquent leurs températures de cristallisation. Néanmoins, l'inconvénient majeur à l'utilisation de NH_3 est la vitesse de dépôt très élevée ($v_{\text{dep}} = 30\text{nm/min}$ avec 300 sccm de NH_3 contre 13,5 nm/min sans NH_3). En effet, la conformité d'un procédé va dépendre, en partie, de sa vitesse de dépôt. Plus cette vitesse sera élevée, moins le dépôt sera conforme d'où la nécessité de réduire la vitesse de dépôt.

Ainsi, afin de réduire la vitesse de dépôt, des couches de GeTe ont été déposées à une pression plus élevée (7,5 Torr) et avec différents débits de NH_3 . Comme le montre la figure 4.32, l'augmentation de la pression permet effectivement de réduire les vitesses de dépôt des couches de GeTe dans un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$. De plus, l'augmentation de la pression permet de réduire davantage le taux de carbone dans les couches permettant ainsi d'optimiser les propriétés des matériaux déposés (figure 4.33).

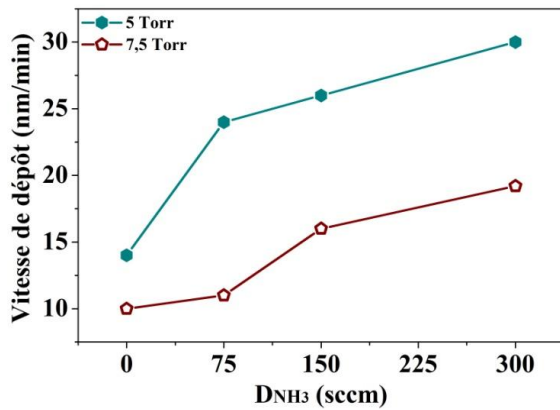


Figure 4. 32 : Vitesse de dépôt des couches de GeTe déposées à 5 et 7,5 Torr en fonction du débit de NH_3 .

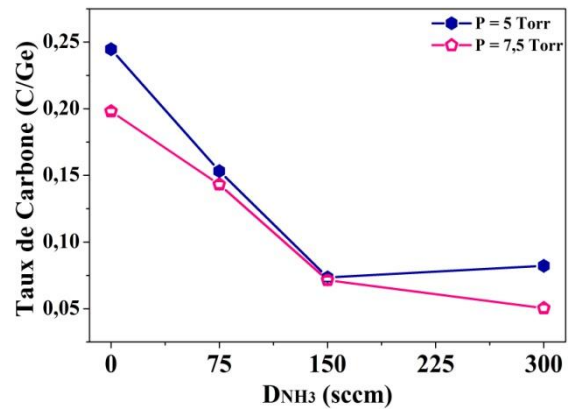


Figure 4. 33 : Taux de carbone C/Ge à 5 et 7,5 Torr en fonction du débit de NH_3

III-Conclusion

Pour résumer, nous avons étudié dans ce chapitre l'effet des différents paramètres de dépôt sur la composition et, plus particulièrement, le taux de carbone dans les couches de Ge et GeTe.

L'effet de chacun des paramètres de dépôt sur le taux de carbone, la vitesse de dépôt ainsi que la composition des couches est récapitulé dans le tableau suivant :

	[C]	V_d	Ge/(Ge+Te)
Puissance RF	↗	↘	↗
$P_{BF} / (BF + RF)$	↗	↘	↗
Pression	↘	↘	↘
Débit H_2	↘	↘	↗
Débit NH_3	↘	↗	↘
Température porte-substrat	—	↗	—

Tableau 4. 7: Effet de l'augmentation de la puissance RF, du rapport $\text{BF}/(\text{BF}+\text{RF})$, de la pression, des débits de H_2 et de NH_3 ainsi que la température du porte substrat sur le taux de carbone, la vitesse de dépôt et le rapport de composition Ge/(Ge+Te) des couches de GeTe

En augmentant l'énergie fournie au plasma (en augmentant la puissance RF ou en ajoutant une composante BF), la fragmentation des précurseurs peut être accentuée et la densité de radicaux issus de la dissociation des précurseurs est alors très élevée. L'élimination de tous ces fragments semble être très difficile résultant ainsi en une augmentation du taux de carbone dans les couches. En revanche, en augmentant la fréquence de collisions entre les fragments organiques et les radicaux H ou NH dans le plasma (en augmentant la pression ou le nombre de radicaux H et NH disponibles), le taux de carbone est réduit dans les couches. De plus, la variation de la température du porte substrat ne semble avoir aucun effet sur la composition des couches.

Dans un plasma généré à basse pression, le libre parcours moyen est supérieur aux dimensions du réacteur et les réactions en surface sont ainsi privilégiées. *A contrario*, dans les plasmas à haute pression (quelques Torr), comme dans le cas de notre procédé de dépôt, le libre parcours moyen est réduit et donc les réactions en surface du substrat ainsi qu'en volume du plasma sont possibles. Sur la base des résultats obtenus en variant les paramètres de dépôt, il semble que les réactions qui contrôlent le taux de carbone dans les couches sont plutôt des réactions qui se produisent en volume du plasma.

De plus, cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres de dépôt sur la composition et les vitesses de dépôt des couches. Ainsi avec notre procédé PE-MOCVD, il est possible, sans modifier les paramètres d'injection de faire légèrement varier les compositions des couches mais aussi de contrôler les vitesses de dépôts dans le but d'améliorer la conformité du procédé.

Enfin, afin de réduire au maximum le taux de carbone dans les films déposés, deux couches de GeTe ont été réalisées dans des conditions de dépôt optimisées sur la base des résultats des études réalisées dans ce chapitre. Le premier film a été déposé dans un plasma RF Ar + H₂ (DH₂/DH₂+Ar = 95%), à faible puissance (P_{RF} = 100W) et à pression élevée (P = 10 Torr) tandis que le deuxième a été réalisé dans un plasma RF Ar + H₂ + NH₃ (DNH₃ = 300 sccm ; DAr 525sccm ; DH₂ = 175 sccm), à une puissance de 200 W et à une pression de 7,5 Torr. Les analyses XPS des films obtenus montrent alors que la couche déposée dans un plasma à 95 % de H₂ de composition Ge₆₀Te₄₀ présente 7% at. de carbone (C/Ge = 0,11) et que la couche déposée dans un plasma Ar + H₂ + NH₃ de composition Ge₄₀Te₆₀ ne comporte que seulement 2% at. de C (C/Ge = 0,05) contre 16 % at. de C (C/Ge = 0,35) pour la couche de Ge₅₃Te₄₇ déposée dans les conditions « références ». L'effet de la réduction du taux de carbone sur la température de cristallisation des couches de GeTe est alors présenté à la figure 4.34. Les couches de GeTe obtenues dans ces conditions optimisées présentent des T_c bien inférieures (T_c=265 et 225°C) à la T_c mesurée pour la couche de GeTe déposée dans les conditions références (T_c=383°C). En conclusion, l'étude de l'impact des conditions de dépôt sur la composition des films de GeTe nous a permis de déterminer des conditions de dépôt optimisées permettant de réduire le taux de carbone dans les couches de GeTe jusqu'à 2 % at. Ce contrôle du taux carbone dans les films de GeTe a permis alors de réduire

drastiquement la température de cristallisation des couches de GeTe de 380°C à 225°C, une T_c très proche de celle mesurée sur des films obtenus par PVD ($T_c=185^\circ$) !

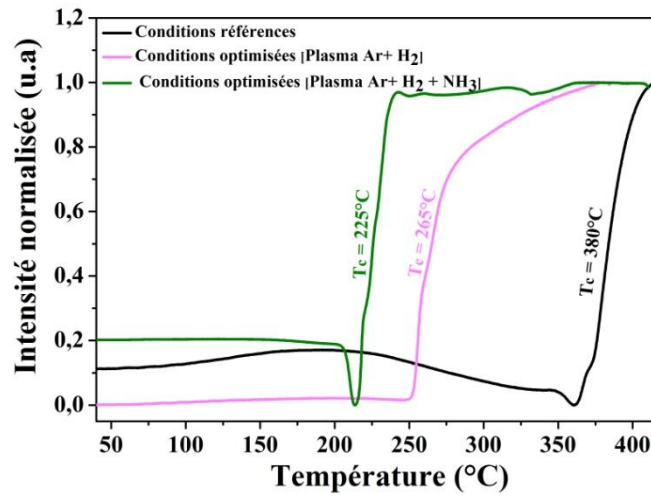


Figure 4. 34: Courbes de réflectivité en fonction de la température (rampe 10°C/min) obtenues pour des couches de GeTe déposées dans les conditions références (plasma 50% Ar + 50% H₂ – $P_{RF}=200W$ – $P=5Torr$) et celles dites « optimisées ».

Suite à cette étude sur le dépôt du composé binaire GeTe, dans le chapitre suivant nous allons nous intéresser au dépôt du composé ternaire GeSbTe.

Chapitre 5: Dépôt des composés ternaires GexSbyTez

Le dépôt de couches de GeTe étant optimisé, nous nous sommes intéressés dans ce chapitre au dépôt de films du composé ternaire GeSbTe à partir des précurseurs organométalliques TDMAGe, TDMASb et DIPTe. Ce chapitre est alors divisé en trois parties. La première partie est consacrée au dépôt d'une couche d'antimoine à partir du précurseur TDMASb. Les résultats obtenus par XPS et OES vont nous permettre de proposer un mécanisme de dissociation du précurseur Sb. La deuxième partie est consacrée au dépôt des composés ternaires. Dans cette partie, nous nous sommes focalisés sur la détermination des conditions de dépôt et d'injection permettant d'obtenir la stœchiométrie $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Ensuite, nous avons comparé les propriétés de changement de phase du GST obtenu par PE-MOCVD à celles des couches obtenues par PVD. Enfin dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons étudié l'effet de la stœchiométrie des couches sur leurs propriétés de changement de phase.

I- Dépôt de couches minces d'antimoine (Sb)

Avant de procéder au dépôt du composé ternaire, le dépôt d'une couche mince d'antimoine a été réalisé dans le but de quantifier le carbone issu de la dissociation du précurseur Sb mais aussi afin de mieux comprendre ses mécanismes de dissociation dans un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2$. Le précurseur TDMASb ($\text{Sb}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$) est alors injecté dans un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2$ similaire à celui utilisé pour les dépôts de Ge et Te (tableau 5.1) selon les paramètres d'injection résumés dans le tableau 5.2.

$t_{\text{dépôt}}$ (s)	$D_{\text{sub-douche}}$ (mils)	T_{sub} (°C)	T_{shower} (°C)	P_{RF} (W)	P (torr)	D_{Ar} (sccm)	D_{H_2} (sccm)
300	600	160	65	200	5	500	500

Tableau 5.1: conditions de dépôt utilisées pour le dépôt de Sb à partir du TDMASb avec $D_{\text{sub-douche}}$ la distance entre le porte-substrat et la douche de répartition, T_{sub} la température du porte-substrat, T_{shower} la température de la douche de répartition, P_{RF} la puissance RF appliquée au plasma, P la pression de la chambre de dépôt, D_{Ar} et D_{H_2} les débits d'argon et d'hydrogène.

Injecteur (Sb)			
$f_{\text{inj.}}$ (Hz)	$t_{\text{on}}^{\text{liq}}$ (ms)	$t_{\text{on}}^{\text{mélange}}$ (ms)	P_{inj} (bar)
0,5	5	50	2,5

Tableau 5. 2: paramètres d'injections utilisés pour le dépôt de Sb à partir du TDMASb avec f_{inj} correspond à la fréquence d'injection, $t_{\text{on}}^{\text{liq}}$ le temps d'ouverture du premier injecteur liquide, $t_{\text{on}}^{\text{mélange}}$ le temps d'ouverture de l'injecteur mélange et P_{inj} la pression dans la chambre de mélange.

I.1 – Composition chimique des couches de Sb

La composition chimique de la couche a été analysée par XPS dans le domaine énergétique entre 0 et 1100 eV (figure 5.1). Seuls les pics correspondant à l'antimoine apparaissent sur ce spectre. Comme nous l'avons déjà précisé précédemment, l'absence des pics de carbone et d'azote (ayant des faibles sections efficaces de photoémission) ne signifie pas leur absence totale des couches, ils peuvent tout de même être présents dans de faibles proportions (< 5%). Une meilleure résolution d'acquisition est alors nécessaire pour identifier et analyser ces pics.

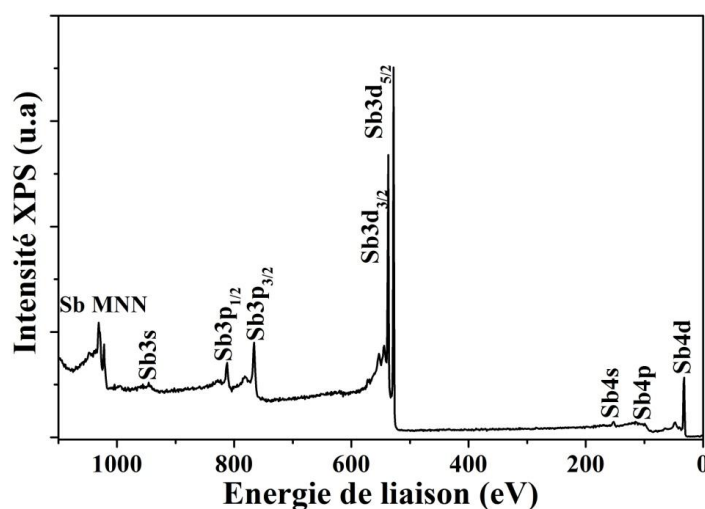


Figure 5. 1: spectre XPS entre 0 et 1100 eV d'une couche de Sb déposée dans les conditions détaillées dans les tableaux 5.1 et 5.2.

Les figures 5.2 (a), (b) et (c) présentent donc les spectres Sb4d, C1s et N1s obtenus avec une meilleure résolution ainsi que leur ajustement. L'ajustement du pic Sb4d entre 30 et 36 eV est réalisé en ajoutant les deux composantes du doublet $\text{Sb}4d_{5/2}$ et $\text{Sb}4d_{3/2}$. En imposant un rapport d'intensité de 2/3 entre les pics du doublet et un écart en énergie de 1,3 eV, le spectre simulé correspond au spectre expérimental donc aucune contribution supplémentaire n'est nécessaire. Cependant, les énergies de liaison mesurées pour ce doublet [$E_i(\text{Sb}4d_{5/2}) = 32,5$ eV et $E_i(\text{Sb}4d_{3/2}) = 33,8$ eV] sont légèrement supérieures à celles mesurées pour des liaisons métalliques Sb – Sb [$E_i(\text{Sb}4d_{5/2}) = 32,1$ eV et $E_i(\text{Sb}4d_{3/2}) = 32,4$ eV] [146], [169], [170]. Ceci est très probablement dû à la présence de carbone dans les couches et à la formation de liaisons de type Sb – C. En effet, un pic de carbone de faible intensité est identifié entre 282 et 288 eV (figure 5.2 (b)). L'ajustement de ce pic met en évidence la présence de 3 contributions distinctes à 283,8 eV, 284,7 eV et 285,7 eV. La première contribution à 283,8 eV correspond à une liaison Sb – C (électronégativité de Sb et C à l'échelle de Pauling est respectivement de 2,05 et 2,55), la deuxième à 284,7 eV correspond à la présence de liaisons C – C ou C – H et la dernière à 285,7 eV correspond à un environnement plus électronégatif que le carbone qui est dans ce cas l'azote (C – N). En

effet, sur la figure 5.2 (c), un très faible pic d'azote est identifié autour de 399 eV et correspond aux liaisons N – C.

La quantification des différents éléments présents dans la couche montre alors que la couche d'antimoine est faiblement contaminée en carbone et en azote avec 3,5 % de C et 1,5 % de N. Bien que la molécule du précurseur Sb ($\text{Sb}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$) est proche de celle du précurseur Ge ($\text{Ge}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$), le taux de carbone dans les couches d'antimoine est très faible (% C = 3,5 %) comparé à celui des couches de Ge (% C = 31 %). Ainsi, les mécanismes de dissociation de ces deux précurseurs dans un plasma Ar + H₂ doivent être différents.

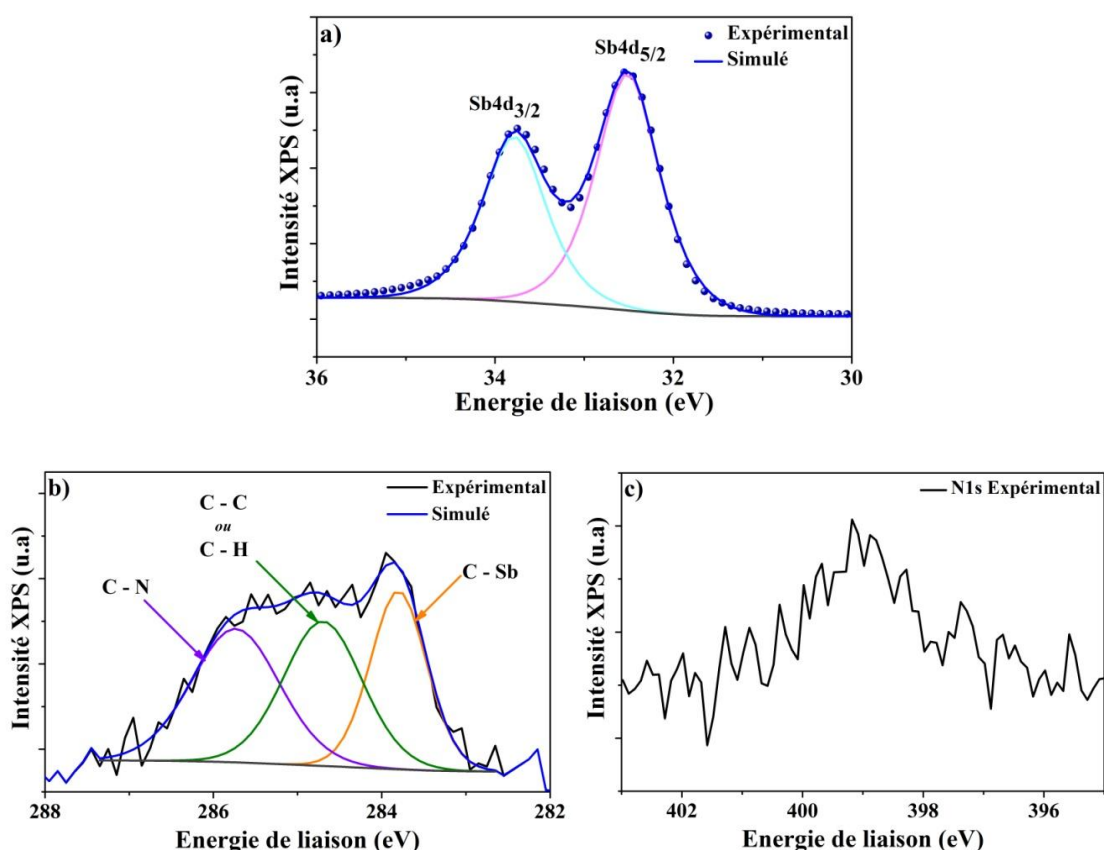


Figure 5. 2: pics XPS d'une couche d'antimoine déposée dans les conditions de dépôts résumées dans les tableaux 5.1 et 5.2 avec (a) pic expérimental Sb4d et son ajustement dans le domaine d'énergie entre 30 et 36 eV (b) pic C1s et son ajustement entre 282 et 288 eV et (c) pic N1s entre 395 et 403 eV.

I.2 – Morphologie des couches de Sb

La figure 5.3 présente une image MEB de la couche d'antimoine déposée. Comme le montre cette image, le dépôt d'antimoine n'est pas sous la forme d'une couche mince homogène. Des « nanofils » verticaux très denses de Sb recouvrent la surface du substrat. La croissance de telles structures pourrait être due à une croissance préférentielle du matériau sur les premiers grains d'antimoine déposés plutôt que sur le silicium. Ce phénomène est proche de celui permettant la croissance des nanofils de GaSb, InSb et ZnO dopé Sb en absence de catalyseur [171], [172] . En effet, il a été montré que la formation de ces nanofils

est possible grâce à la formation de nucléis en surface du substrat constituant ainsi des sites préférentiels de croissance des nanofils. Nous notons aussi que la cristallisation des couches d'antimoine se produit à température ambiante [173] et donc dans nos conditions de dépôt ($T_{\text{sub}} = 160\text{ °C}$), le dépôt Sb est cristallin.

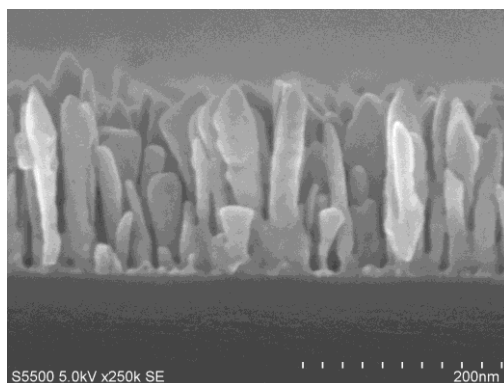


Figure 5. 3: Image MEB d'une couche d'antimoine déposée à partir du précurseur TDMASb dans les conditions de dépôt détaillées dans les tableaux 5.1 et 5.2.

I.3 – Analyse du plasma de dépôt Sb par OES

Le spectre d'émission optique enregistré pendant le dépôt de la couche d'antimoine est présenté à la figure 5.4. En injectant le précurseur TDMASb dans le plasma $\text{Ar} + \text{H}_2$, des raies atomiques à 231,1 ; 252,8 ; 259,8 ; 276,9 ; 287,8 et 302,9 nm apparaissent sur le spectre. Ces raies sont caractéristiques de l'émission optique de Sb [127], [132], [174]. De plus, des bandes à 358, 387 et 420 nm sont aussi observées sur le spectre. Ces bandes sont les mêmes que celles observées lorsque le précurseur de Ge est injecté dans un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2$ et correspondent aux émissions optiques de CN [130]. Les autres raies non dénommées sur la figure 5.4 sont des raies d'émissions de l'hydrogène et de l'argon.

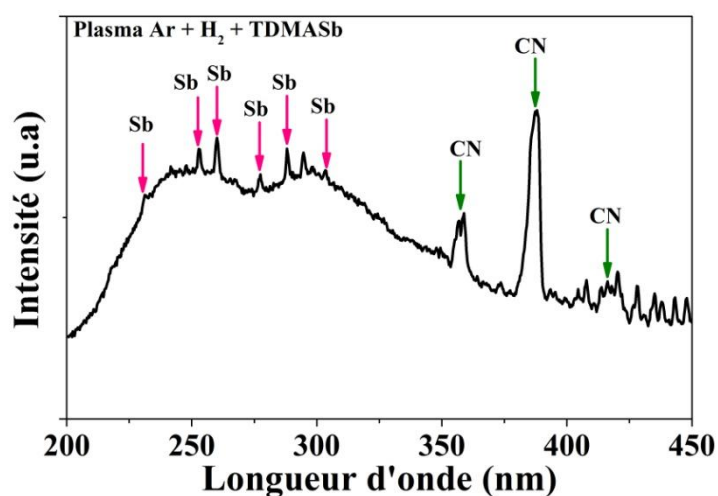
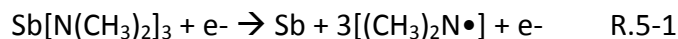


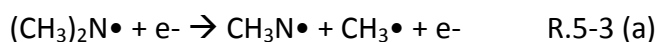
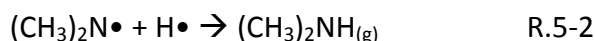
Figure 5. 4: Spectre d'émission optique d'un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{TDMASb}$ acquis pendant le dépôt d'une couche d'antimoine entre 200 et 450 nm.

L'apparition des raies de Sb sur le spectre est due à la rupture des liaisons Sb – N présentes dans le précurseur TDMASb et à la libération des atomes Sb dans la phase plasma. Nous pouvons ainsi proposer la réaction de dissociation suivante :

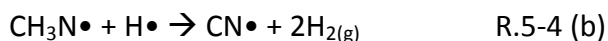
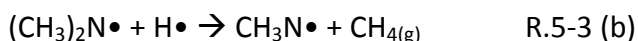


La réaction de dissociation du précurseur TDMASb, peut aussi se produire par réactions avec les radicaux d'hydrogène. Néanmoins, le manque d'information sur les constantes de vitesse de dissociation par impact électronique ou par réaction avec l'hydrogène ne nous permet pas de déterminer lequel des de ces deux mécanismes se produit préférentiellement dans nos conditions plasma.

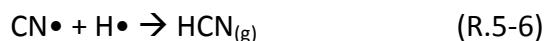
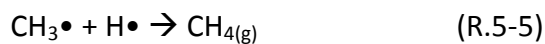
Les radicaux $(\text{CH}_3)_2\text{N}\bullet$ issus de la réaction R.5-1 sont très réactifs dans le plasma. Ils peuvent alors soit se recombiner avec les radicaux d'hydrogène pour former un gaz volatil, le $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (R.5-2); soit se dissocier dans le plasma pour former d'autres radicaux dont les radicaux $\text{CN}\bullet$ à l'origine des émissions de CN dans le plasma (R.5-3 (a) et R.5-4 (a)).



Les réactions R.5-3(a) et R.5-4(a) peuvent aussi se produire par réactions avec les radicaux d'hydrogène :



Le faible pourcentage de carbone mesuré dans les couches Sb (% C = 3,5 %) suggère que la plupart des radicaux $\text{CN}\bullet$ et $\text{CH}_3\bullet$ issus des réactions de dissociation du précurseur réagissent avec les radicaux d'hydrogène pour former des gaz volatils comme le HCN et le CH_4 qui sont alors facilement évacués par pompage.



Les radicaux qui ne se recombinent pas avec les radicaux d'hydrogène peuvent alors s'incorporer dans les films sous forme de C – N ou C – H. Le Sb peut aussi se lier aux groupements carbonés présents dans la phase plasma pour former des liaisons Sb – C.

L'évolution des intensités d'émissions de CN, Sb et H normalisés par la raie d'Ar à $\lambda = 750,4$ nm ainsi que celle de cette raie d'Ar est présentée à la figure 5.5. L'injection du

précurseur TDMASb dans le plasma Ar + H₂ provoque, comme dans le cas du TDMAGe, une brusque chute de la raie d'Ar et de celle de H α . Cette baisse d'intensité est accompagnée d'une augmentation de l'intensité d'émission de la raie de CN ainsi que celle de Sb qui sont les produits de dissociation du précurseur Sb. Après quelques secondes, une chute progressive de l'intensité des raies de CN et Sb est observée et est due à l'appauvrissement de la phase plasma en précurseur et à l'élimination des radicaux CN• par les radicaux d'hydrogène, expliquant alors l'augmentation de l'intensité des raies H α et de l'Ar. L'opposition de phase entre l'intensité des raies de CN et H α met en évidence le rôle de l'hydrogène dans l'élimination des radicaux CN• de la phase gazeuse. La répétition de ce cycle à chaque injection est à l'origine des oscillations périodiques observées sur le graphe ($f = 0,5 \text{ Hz} = f_{inj}$). Nous notons que la variation de l'intensité de la raie Sb est moins marquée sur le graphe. Ceci pourrait être dû à la faible intensité du pic Sb sur le spectre.

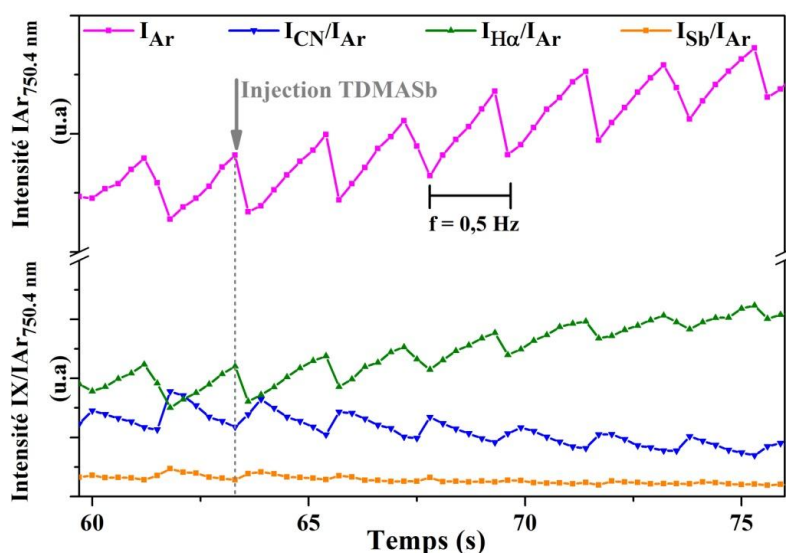


Figure 5. 5: Evolution de l'intensité de la raie d'Ar à 750,4 nm et des rapports d'intensités

$$I_{CN}^{387nm}/I_{Ar}^{750,4nm}, I_{Sb}^{259,8nm}/I_{Ar}^{750,4nm} \text{ et } I_{H\alpha}^{656,3nm}/I_{Ar}^{750,4nm}$$

II- Dépôt du composé ternaire Ge_xSb_yTe_z

Dans cette partie nous allons nous intéresser au dépôt des composés ternaires Ge_xSb_yTe_z. Pour un premier essai, les trois précurseurs sont injectés simultanément dans un plasma Ar + H₂ avec une fréquence d'injection de 0,5 Hz. Les conditions de dépôt sont les mêmes que celles utilisées pour les dépôts individuels de Ge, Te et Sb ainsi que pour les dépôts « références » du composé binaire GeTe (tableau 5.1). Les conditions d'injections sont résumées dans le tableau 5.3. Les temps d'ouverture des injecteurs liquide ont été tout d'abord choisis arbitrairement.

Injecteur (Ge)				Injecteur (Sb)				Injecteur (Te)			
$f_{inj.}$ (Hz)	t_{on}^{liq} (ms)	$t_{on}^{mélange}$ (ms)	P_{inj} (bar)	$f_{inj.}$ (Hz)	t_{on}^{liq} (ms)	$t_{on}^{mélange}$ (ms)	P_{inj} (bar)	$f_{inj.}$ (Hz)	t_{on}^{liq} (ms)	$t_{on}^{mélange}$ (ms)	P_{inj} (bar)
0,5	1	50	2,5	0,5	2	50	2,5	0,5	3	50	2,5

Tableau 5. 3: Paramètres d'injections utilisés pour un dépôt de $Ge_xSb_yTe_z$ avec f_{inj} correspondant à la fréquence d'injection, t_{on}^{liq} le temps d'ouverture du premier injecteur liquide, $t_{on}^{mélange}$ le temps d'ouverture de l'injecteur mélange et P_{inj} la pression dans la chambre de mélange.

II.1 – Analyse par XPS de la composition de la couche du composé ternaire $Ge_xSb_yTe_z$

Le spectre XPS obtenu entre 0 et 650 eV pour la couche déposée confirme la présence des 3 éléments Ge, Sb et Te (figure 5.6). La présence de contaminants tels que le carbone et l'azote semble être très faible dans la couche vu que les pics C1s et N1s ne sont pas visible sur le spectre.

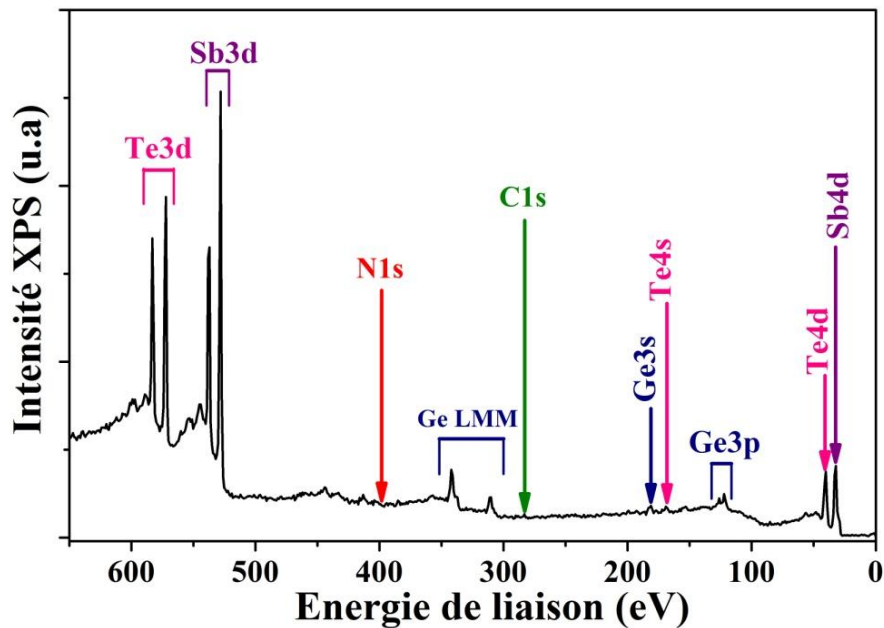


Figure 5. 6: Spectre XPS entre 0 et 650 eV d'une couche de $Ge_xSb_yTe_z$ déposée dans les conditions détaillées dans les tableaux 3.1 et 5.2.

La figure 5.7 (a) montre simultanément les pics expérimentaux Ge3d, Sb4d et Te4d ainsi que leurs ajustements dans le domaine d'énergie entre 28 et 45 eV. La déconvolution de ces pics met en évidence la présence de 3 doublets : le doublet Ge3d avec la composante $Ge3d_{5/2}$ à $E_l = 30,2$ eV, le doublet Sb4d avec la composante $Sb4d_{5/2}$ à $E_l = 32,7$ eV et le doublet Te4d avec la composante $Te4d_{5/2}$ à $E_l = 40,6$ eV. L'ajustement est réalisé en fixant les mêmes contraintes que celles imposées pour les éléments simples, c'est à dire un rapport d'aire (ou

d'intensité) de 2/3 entre les pics du doublet et un écart en énergie de 0,6 eV pour Ge, 1,3 eV pour Sb et 1,5 eV pour Te. En comparant les énergies de liaison obtenues pour le composé ternaire par rapport à celles du composé binaire GeTe (E_l Ge3d_{5/2} = 29,8 eV et E_l Te4d_{5/2} = 40,4), nous remarquons un décalage des énergies de liaison de Ge et de Te vers les hautes énergies. Le décalage du pic de Te vers les hautes énergies pourrait être dû à la substitution de liaisons Te – Ge par des liaisons Te – Sb (le Sb étant plus électronégatif que le Ge). La présence des liaisons Te – Sb justifie aussi le décalage du pic de Sb par rapport à l'énergie de liaison d'une liaison métallique Sb – Sb (E_l = 32, 1 eV) et Sb – C (E_l = 32, 5 eV). Le décalage du pic de Ge pourrait être dû à la substitution des liaisons Ge – Ge qui peuvent être présentes dans le GeTe par des liaisons Ge – Te.

Le pic C1s entre 281 et 288 eV présente deux contributions principales : une à faible énergie de liaison (E_l = 283,8 eV) correspondant à des liaisons C – Ge ou C – Sb et une deuxième (E_l = 284,7 eV) correspondant à des liaisons C – C ou C – H. Une troisième contribution pourrait être ajoutée à plus hautes énergies et pourrait correspondre à une très faible proportion de liaisons C – N. Comme dans le cas du dépôt de Sb, l'azote est présent en très faibles quantités (< 1%) dans les couches de GST.

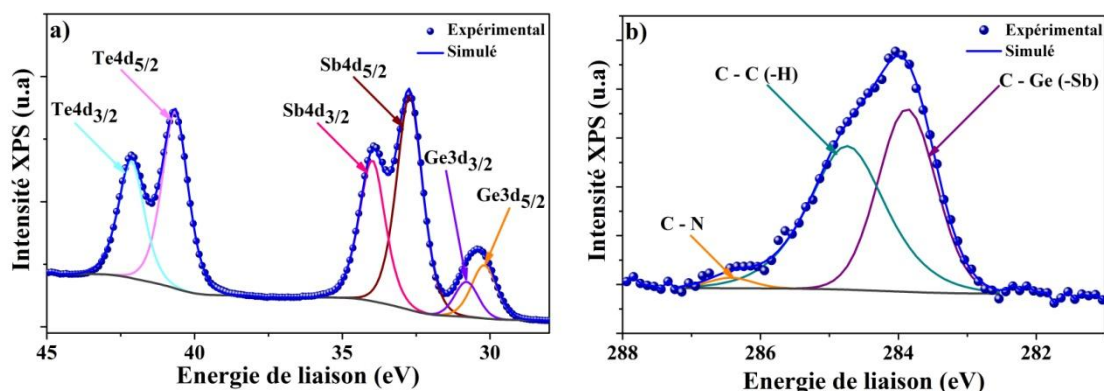


Figure 5. 7: Ajustement des pic XPS a) Ge3d, Sb4d et Te4d entre 28 et 45 eV b) C1s entre 281 et 288 eV d'une couche $Ge_xSb_yTe_z$ déposée dans les conditions de dépôt résumées dans les tableaux 5.1 et 5.3.

Les résultats de quantification sont présentés dans le diagramme de la figure 5.8. La couche analysée présente une stœchiométrie $Ge_{23}Sb_{45}Te_{32}$ et une contamination en carbone de l'ordre de 8%. Comparé à un $Ge_{53}Te_{47}$ (contamination en C de 16 %) déposé dans les mêmes conditions plasma, le taux de carbone est réduit de moitié. La réduction du pourcentage total de C est due à une quantité de Ge plus faible dans les couches de GST. Ceci est logique comme le carbone est majoritairement lié au Ge et que la dissociation des précurseurs Sb et Te génèrent très peu de C. Ainsi, les couches de GST auront un pourcentage en carbone plus faible que celui obtenu en GeTe.

Pour résumer, une couche d'un composé ternaire GeSbTe est déposée en injectant les 3 précurseurs dans un plasma Ar + H₂ avec une contamination en C relativement faible.

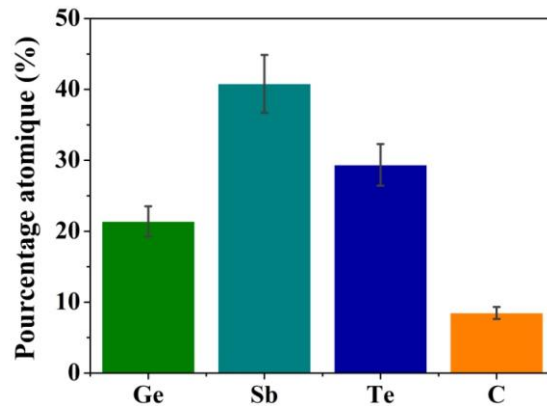


Figure 5. 8: Quantification par XPS des éléments présents dans une couche $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ déposée dans un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2$ avec les paramètres d'injection résumés dans le tableau 5.3 [$t_{\text{on}}^{\text{liq}}(\text{Ge}) = 1\text{ ms}$, $t_{\text{on}}^{\text{liq}}(\text{Sb}) = 2\text{ ms}$, $t_{\text{on}}^{\text{liq}}(\text{Te}) = 3\text{ ms}$].

II.2 – Morphologie de la couche du composé ternaire $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$

La figure 5.9 montre les images MEB obtenues pour le dépôt $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{45}\text{Te}_{32}$ détaillé ci-dessus. Comme dans le cas du GeTe , le dépôt est continu, peu rugueux et homogène sur toute la surface du substrat. Une épaisseur de 125 nm est mesurée, correspondant à une vitesse de dépôt de 25 nm/min.

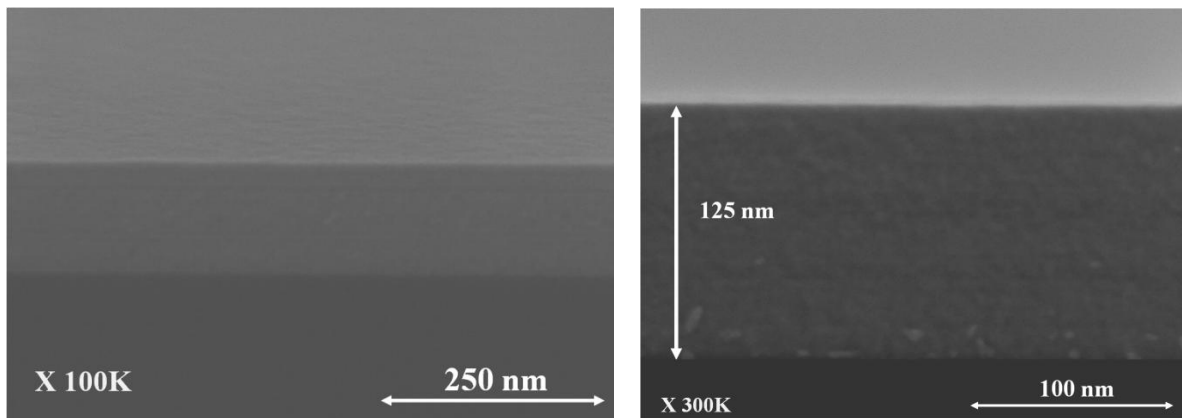


Figure 5. 9: Images MEB d'une couche de $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_{45}\text{Te}_{32}$ déposée dans un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2$ avec des $t_{\text{on}}^{\text{liq}}$ d'injection de 1ms (Ge), 2ms (Sb) et 3 ms (Te).

II.3 – A la recherche de la stœchiométrie $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ou GST225

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, le composé ternaire $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ou GST225 est le matériau à changement de phase le plus étudié dans la littérature. Il est donc intéressant d'essayer de le déposer à l'aide de notre procédé de dépôt afin de comparer ses propriétés de changement de phase à celles d'un GST225 obtenu par PVD. Plusieurs essais dans des conditions différentes ont alors été réalisés dans le but d'obtenir cette composition.

II.3.1 – Dépôt dans un plasma Ar + H₂

Dans un premier temps, les couches ont été déposées dans un plasma Ar + H₂ (50 – 50) similaire à celui utilisé dans la partie précédente. Nous avons fixé les fréquences d'injection à 0,5 Hz pour tous les précurseurs et avons fait varier les temps d'ouverture des injecteurs liquides. Les autres paramètres d'injection ont été fixés (tableau 5.3). Le tableau 5.4 résume les différentes conditions t_{on}^{liq} testées et les compositions chimiques des films correspondantes obtenues par XPS et EDX.

Essai	$t_{on}^{liquide}$ Ge – Sb – Te (ms)	Composition Ge _x Sb _y Te _z obtenue par XPS	Composition Ge _x Sb _y Te _z obtenue par EDS
1	1 – 2 – 3	Ge ₂₃ Sb ₄₅ Te ₃₂	Ge ₄₂ Sb ₂₅ Te ₃₃
2	1 – 2 – 4	Ge ₃₆ Sb ₂₉ Te ₃₅	Ge ₄₅ Sb ₂₄ Te ₃₁
3	1 – 2 – 8	Ge ₄₅ Sb ₂₃ Te ₃₂	Ge ₃₇ Sb ₂₂ Te ₄₁
4	1 – 3 – 9	Ge ₁₉ Sb ₄₁ Te ₄₀	Ge ₃₁ Sb ₂₈ Te ₄₁
5	1 – 1 – 3	Ge ₃₆ Sb ₂₂ Te ₄₂	Ge ₄₉ Sb ₁₇ Te ₃₄
6	2 – 1 – 3	Ge ₅₈ Sb ₁₀ Te ₃₂	Ge ₅₉ Sb ₁₁ Te ₃₀
7	2 – 2 – 3	Ge ₅₅ Sb ₂₅ Te ₂₀	Ge ₆₀ Sb ₁₈ Te ₂₂
8	2 – 2 – 5	Ge ₅₃ Sb ₂₀ Te ₂₇	Ge ₅₈ Sb ₁₇ Te ₂₅
9	2 – 2 – 6	Ge ₅₃ Sb ₂₄ Te ₂₃	Ge ₅₅ Sb ₁₇ Te ₂₈

Tableau 5. 4: Compositions Ge_xSb_yTe_z obtenues dans un plasma Ar + H₂ (50 – 50) en variant les temps d'ouverture des injecteurs liquides (t_{on}^{liq}) pour chacun des précurseurs, mesurées par XPS et EDX. Les compositions XPS sont obtenues après une légère abrasion du carbone de pollution surfacique.

Nous remarquons que pour certains échantillons, les compositions chimiques obtenues par XPS et EDX présentent des écarts importants. Ceci a été déjà observé dans l'analyse de compositions chimiques de films de GeTe et a été expliqué par la différence d'épaisseur analysée par chacune de ces deux techniques ainsi qu'au gradient de stœchiométrie existant dans les couches de GeTe. Ainsi, un gradient de composition peut aussi exister dans les couches du composé ternaire GeSbTe et être alors à l'origine de l'écart observé. Toutefois, différentes compositions ont été obtenues en variant les temps d'ouverture des injecteurs liquides (t_{on}^{liq}). Cependant, nous remarquons que dans ces conditions plasma, les couches déposées sont plutôt riches en Ge malgré les valeurs faibles du t_{on}^{liq} choisies pour le précurseur de Ge.

II.3.2 – Obtention des couches du composé ternaire GeSbTe riche en Te

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les conditions de dépôt ont un effet sur la composition des couches de GeTe. En effet, nous avons montré qu'en augmentant la densité des radicaux H dans la phase plasma, les couches de GeTe déposées s'appauvrissent

en Te. *Au contrario*, l'ajout de NH_3 dans la phase gazeuse permet d'enrichir les couches de GeTe en Te. Nous allons donc vérifier dans cette section si en variant le débit et la nature des gaz composant le plasma, nous pouvons enrichir en Te les couches de GeSbTe déposées et obtenir ainsi la composition stœchiométrique $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Une série d'essai a donc été réalisée. Ces essais sont répartis en 3 groupes en fonction des gaz utilisés :

- ✓ **Groupe 1** : Dépôts dans un plasma Ar + H_2 (en variant la proportion de H_2 entre 0 et 50%)
- ✓ **Groupe 2** : Dépôts dans un plasma Ar + NH_3 (en variant la proportion de NH_3)
- ✓ **Groupe 3** : Dépôts dans un plasma Ar + H_2 + NH_3 (en variant les proportions de H_2 et NH_3)

Pour ces essais, les paramètres d'injection des précurseurs ont été fixés à un t_{on}^{liq} de 1 ms pour Ge, 1 ms pour Sb et 3 ms pour Te.

Tout d'abord, la composition des couches déposées dans un plasma Ar et Ar + H_2 est présentée sur le diagramme ternaire de la figure 5.10 (a). Effectivement, en augmentant la proportion d'hydrogène, le pourcentage de Te dans les couches diminue. Ce pourcentage passe de 65 % pour un plasma Ar pur à 34 % pour un plasma avec 50 % d'hydrogène. Ceci confirme donc clairement le rôle de l'hydrogène dans la réduction du taux de Te dans les couches. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, la réduction du taux de Te lorsque la densité des radicaux H augmente dans le plasma peut être due à un effet de gravure du Te par les radicaux H sous forme de TeH_2 .

Ensuite, la composition des couches déposées dans un plasma Ar et Ar + NH_3 est présentée sur le diagramme de la figure 5.10 (b). L'ajout de NH_3 dans le plasma favorise l'incorporation du Te dans les couches. Comparé à un dépôt dans un plasma d'Ar pur, les dépôts dans un plasma Ar + NH_3 sont légèrement plus riches en Te.

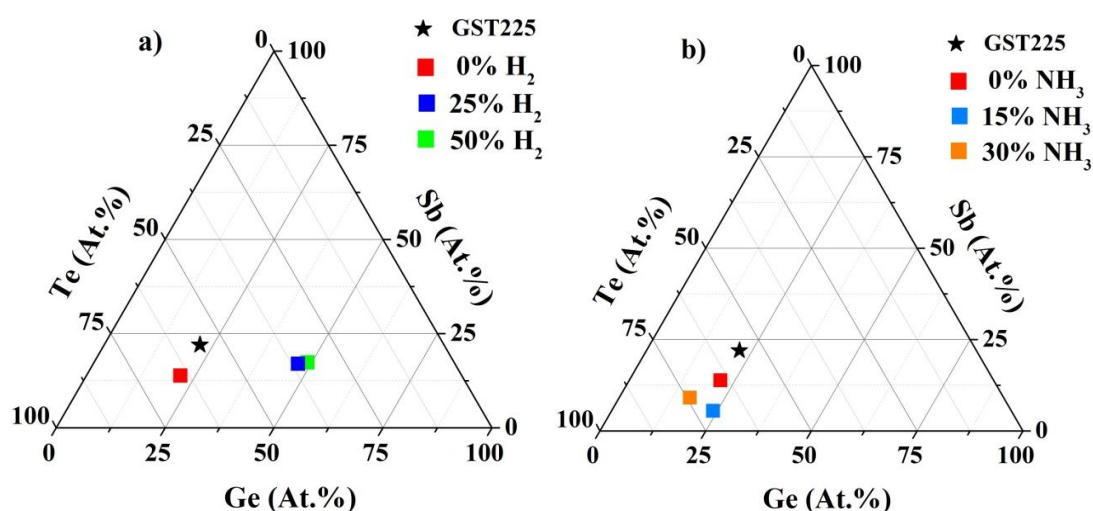


Figure 5. 10: Composition EDX des couches de GST déposées EDS a) dans un plasma Ar + H₂ en variant la proportion d'hydrogène dans le mélange de gaz et b) dans un plasma Ar + NH₃ en variant le ratio de NH₃ dans le mélange de gaz.

Enfin des couches de GeSbTe ont été déposées dans un plasma Ar + H₂ + NH₃ avec différentes proportions de H₂ et de NH₃ dans le mélange de gaz. Les compositions obtenues sont résumées sur le diagramme ternaire de la figure 5.11.

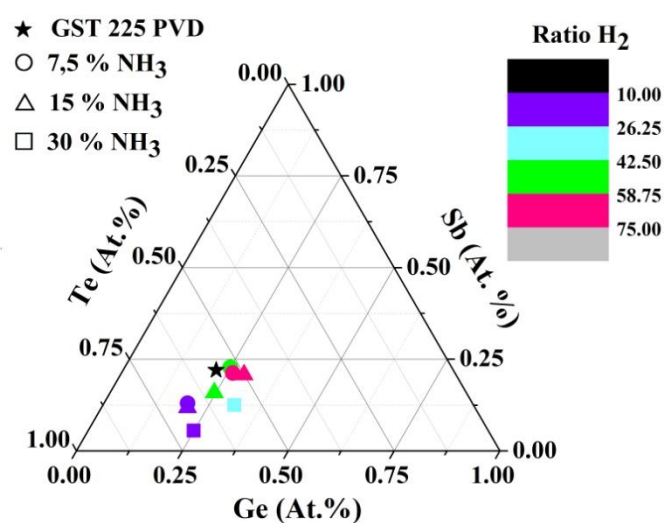


Figure 5. 11: Composition EDX des couches déposées dans un plasma Ar + H₂ + NH₃ en variant les ratios de H₂ et de NH₃

Les couches déposées dans un plasma Ar + H₂ + NH₃ sont riches en Te (% Te > 50%) malgré la présence d'une quantité importante d'hydrogène. En faisant varier le ratio de NH₃ et de H₂ dans le plasma, nous pouvons ajuster la composition des couches de GeSbTe. Pour un taux d'H₂ fixe, l'augmentation du ratio de NH₃ aboutit à une légère augmentation du taux de Te dans les couches. Pour une quantité de NH₃ fixe, le taux de Te dans les couches baisse avec l'augmentation du ratio d'H₂. En effet, il semble avoir un effet compétitif entre le dépôt

et la gravure de Te dans un plasma Ar + H₂ + NH₃ contrôlé par les débits de H₂ et de NH₃ dans la phase gazeuse.

La variation des ratios de NH₃ et de H₂ dans un plasma Ar + H₂ + NH₃ nous a permis d'obtenir des couches de GeSbTe de composition très proche de la stœchiométrie 225 recherchée. Un film de composition Ge₂₆Sb₂₁Te₅₃ (% C = 3%) a été obtenu.

La figure 5.12 montre l'effet du mélange de gaz utilisé sur le taux de carbone dans les couches de GeSbTe. Comme dans le cas des dépôts de GeTe, l'ajout de NH₃ à un plasma Ar + H₂ a permis de réduire considérablement le taux de carbone dans les couches. L'ajout de NH₃ à un plasma Ar + H₂ a alors un double effet sur la composition des couches : il permet d'enrichir les couches en Te et obtenir la composition stœchiométrique GST225 tout en réduisant le taux de carbone dans les couches.

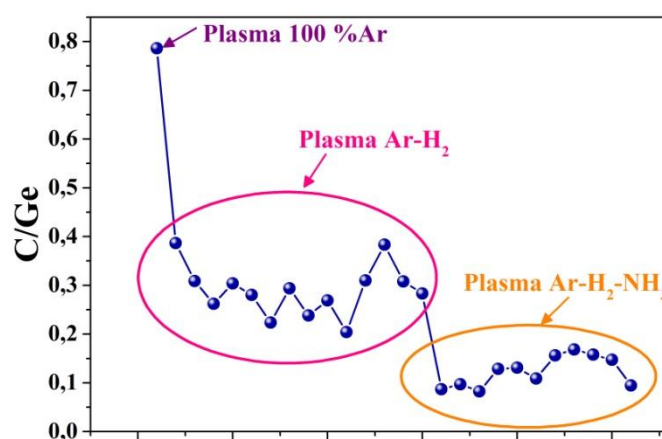


Figure 5. 12 : Rapport C/Ge calculé à partir des pourcentages atomiques de C et Ge mesurés par XPS en fonction du mélange de gaz utilisé.

Les diagrammes ternaires de la figure 5.13 résument donc toutes les compositions de GeSbTe obtenues en variant les temps d'ouverture des injecteurs liquides et la composition du mélange de gaz du plasma. La variation de ces deux paramètres nous a permis de déposer une large gamme de compositions GeSbTe allant du riche Ge au riche Te. La possibilité d'obtenir différentes stœchiométries constitue un véritable atout pour notre procédé de dépôt. Comme nous l'avons déjà présenté dans le premier chapitre, les procédés de dépôt de matériaux à changement de phase par voie chimique, notamment l'ALD, présentent une faible capacité à varier la composition chimique des couches contrairement au procédé développé dans ce travail de thèse.

La figure 5.13 (a) montre la relation entre la composition GST obtenue et le taux de carbone mesuré par XPS. En enrichissant les couches en Ge, le taux de carbone dans les couches augmente. Ce lien entre le Ge et le C est dû au fait que la contamination en carbone provient essentiellement de la dissociation du précurseur de Ge et est majoritairement sous

la forme de liaisons Ge – C. La figure 5.13 (b) présente l'effet de la composition et du taux de carbone sur la température de cristallisation des matériaux déposés. Des couches de GeSbTe riches en Ge et en carbone présentent des températures de cristallisation très élevées comparés au GST sans C.

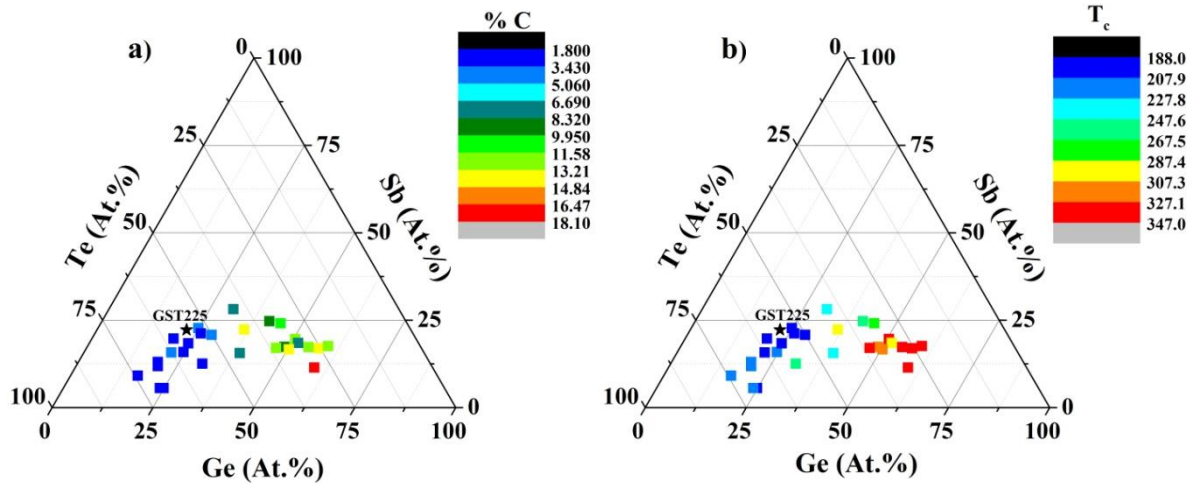


Figure 5. 13: Compositions des couches de GeSbTe obtenues en variant les t_{on}^{liq} des injecteurs de précurseurs ainsi que la composition du mélange de gaz avec a) le taux de carbone mesuré par XPS et b) la température de cristallisation de chaque film

II.4 – Propriétés de changement de phase d'une couche GST225 déposée par PE- MOCVD

Sur la figure 5.14 est tracée l'évolution de la réflectivité optique en fonction de la température d'une couche de GST225 contenant 5 % de carbone et déposée par notre procédé de dépôt. Le film est chauffé avec une rampe de température de 10 °C/ min. A température ambiante, la couche à l'état amorphe présente une faible réflectivité. Cet état est conservé pour des températures inférieures à 200 °C. A T = 200 °C, une augmentation de la réflectivité est observée et est due à la transition amorphe – cristal du matériau à changement de phase. A la fin de cette transition le matériau est dans un état cristallin réfléchissant.

Sur la courbe de réflectivité nous remarquons :

- ✓ Une température de cristallisation élevée ($T_c = 202$ °C). Nous rappelons que la température de cristallisation d'un GST non dopé déposé par PVD est de 150 °C - 170 °C [48], [52],
- ✓ Une transition amorphe – cristal lente,
- ✓ L'absence de la seconde transition attendue vers 350 °C - 400 °C et correspondant au passage d'une phase cubique à une phase hexagonale. Généralement, les courbes de réflectivité d'une couche de GST présentent deux transitions. La première

correspond au passage d'une phase amorphe à une phase cubique face centrée (cfc) et la deuxième, à plus haute température (> 300 °C), correspond au passage de la phase cfc à une phase hexagonale compacte (hc).

Des résultats similaires ont été rapportés par plusieurs groupes qui ont étudié l'effet du dopage carbone sur les propriétés des couches GST. En effet, ils ont montré que la présence de carbone dans les couches induit une augmentation de la T_c , un ralentissement de la vitesse de cristallisation ainsi qu'une plus grande stabilité thermique de la phase cfc à haute température due à une augmentation importante de la température de 2^{ème} transition [28], [48].

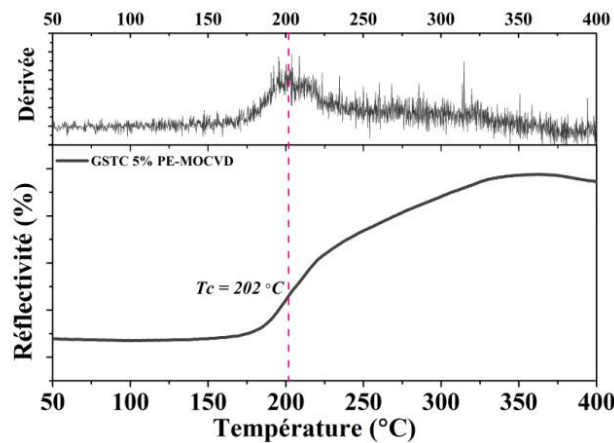


Figure 5. 14 : Evolution de la réflectivité optique d'une couche $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{23}\text{Te}_{52}$ (% C = 5%) en fonction de la température (rampe de $T^\circ = 10^\circ\text{C/min}$) ; la T_c est déterminée comme étant le maximum de la dérivée de la réflectivité.

Afin de déterminer la nature de la phase cristalline de notre couche $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{23}\text{Te}_{52}$ (% C = 5%) après un recuit à 400 °C, nous l'avons analysée en diffraction des rayons X en configuration $\theta/2\theta$. Le diffractogramme obtenu est présenté à la figure 5.15. Des pics à $2\theta = 25,5^\circ/29,5^\circ/42,3^\circ/50^\circ$ et $52,4^\circ$ sont identifiés sur le diffractogramme. Ces pics sont relatifs à la phase cubique du GST. Ceci confirme donc qu'à 400 °C, la présence de carbone a retardé la transition cubique – hexagonale du GST.

En analysant la position et la largeur des pics de diffraction indexés hkl selon les indices de Miller, nous avons calculé la taille moyenne des cristallites, orientés selon hkl, à l'aide de la formule de Scherrer :

$$D (\text{\AA}) = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \cos \theta}$$

où λ la longueur d'onde du faisceau des rayons X (anode en cuivre, $\lambda=1,540198 \text{\AA}$) ;

β la largeur à mi-hauteur exprimée en radians ;

θ l'angle de Bragg pour le pic considéré exprimé en radians.

Il faut noter que l'élargissement du profil des raies est dû à des imperfections structurales par rapport au cristal idéal mais aussi à des aberrations instrumentales. Ainsi, pour obtenir le vrai profil de la raie, nous avons corrigé le profil mesuré (β_{exp}) par le profil instrumental (β_{inst}) issu d'une mesure de référence à partir d'une poudre de silicium connue (orientation aléatoire des grains). La largeur à mi-hauteur β est alors égale à $\beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{inst}}$.

La taille des cristallites obtenue à partir du pic le plus intense (200) est de 80 Å. La taille des cristallites pour un film GST225 (%C = 5%) déposé par PE-MOCVD est alors proche de celle obtenue pour des films de GST225 déposés par PVD et intentionnellement dopés avec 7% de carbone ($D = 92$ Å) [175]. Comparé à un GST non dopé déposé par PVD ($D = 1874$ Å) [175], la taille des cristallites d'une couche de GST dopé C est beaucoup plus faible. En effet, il a été montré que le dopage en carbone inhibe la croissance des grains cristallins de GST résultant ainsi en de cristallites de faibles tailles [176].

Pour résumer, les couches de GST déposées par PE- MOCVD présentent des propriétés similaires à celles obtenues pour des couches de GST dopées en C et déposées par PVD.

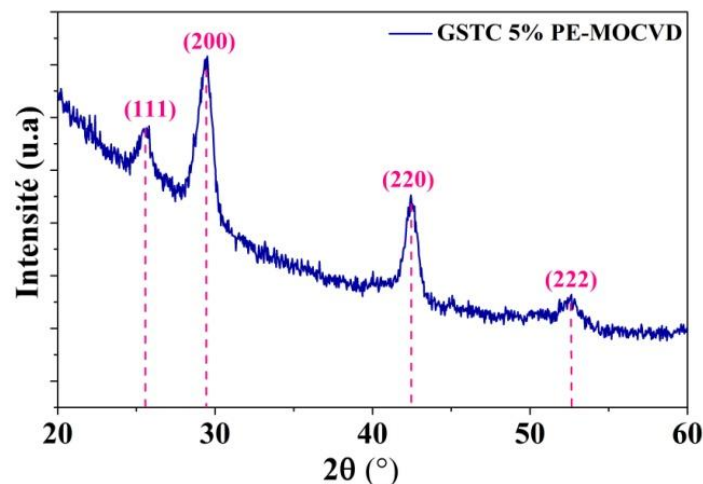


Figure 5. 15 : Intensité diffractée en fonction de 2θ pour une couche $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{23}\text{Te}_{52}$ (% C = 5%) recuit à 400 °C. Les différents pics correspondants à la phase cubique de GST225 sont identifiés.

III- Effet de la stœchiométrie des couches GeSbTe sur les propriétés de changement de phase.

Dans cette dernière partie, nous avons étudié l'effet de la variation de la stœchiométrie Ge/Sb/Te sur les propriétés des couches. Pour cela, nous avons choisi 6 compositions différentes comprenant des GST riches en Te (E01 et E02), riche en Sb (E-03), et riches en Ge (E-04, E-05 et E-06). La composition chimique des couches, leurs températures de cristallisation T_c , les résistivités de la phase amorphe R_a et cristalline R_c ainsi que le rapport R_a/R_c sont résumés dans le tableau 5.5. Les couches ont été déposées sur un substrat de Si recouvert de 500 nm de SiO_2 afin de réaliser les mesures de résistivité.

Echantillon	Composition	T _c °C	R _a (Ω.cm)	R _c (Ω.cm)	R _a /R _c
E-01	Ge ₁₀ Sb ₇ Te ₈₃	205	0,9	2,5x10 ⁻³	≈ 3,6x10 ²
E-02	Ge ₁₈ Sb ₁₈ Te ₆₄	220	0,1	10 ⁻³	10 ²
E-03	Ge ₄₁ Sb ₃₃ Te ₂₆	230	4	1x10 ⁻³	4x10 ³
E-04	Ge ₂₆ Sb ₁₇ Te ₅₆	255	5x10 ³	5x10 ⁻⁴	10 ⁷
E-05	Ge ₃₄ Sb ₂₅ Te ₄₁	297	2x10 ⁴	0,01	2x10 ⁶
E-06	Ge ₆₀ Sb ₁₈ Te ₂₂	328	7x10 ⁵	1,3	5,4x10 ⁵

Tableau 5. 5 : Films de GST déposés par PE-MOCVD avec leurs compositions Ge/Sb/Te respectives déterminées par EDX, ainsi que leurs T_c, leurs résistivités à l'état amorphe et cristallins R_a et R_c et le rapport R_a/R_c tirés des mesures de résistivité en T °C de la figure 5.15(a)

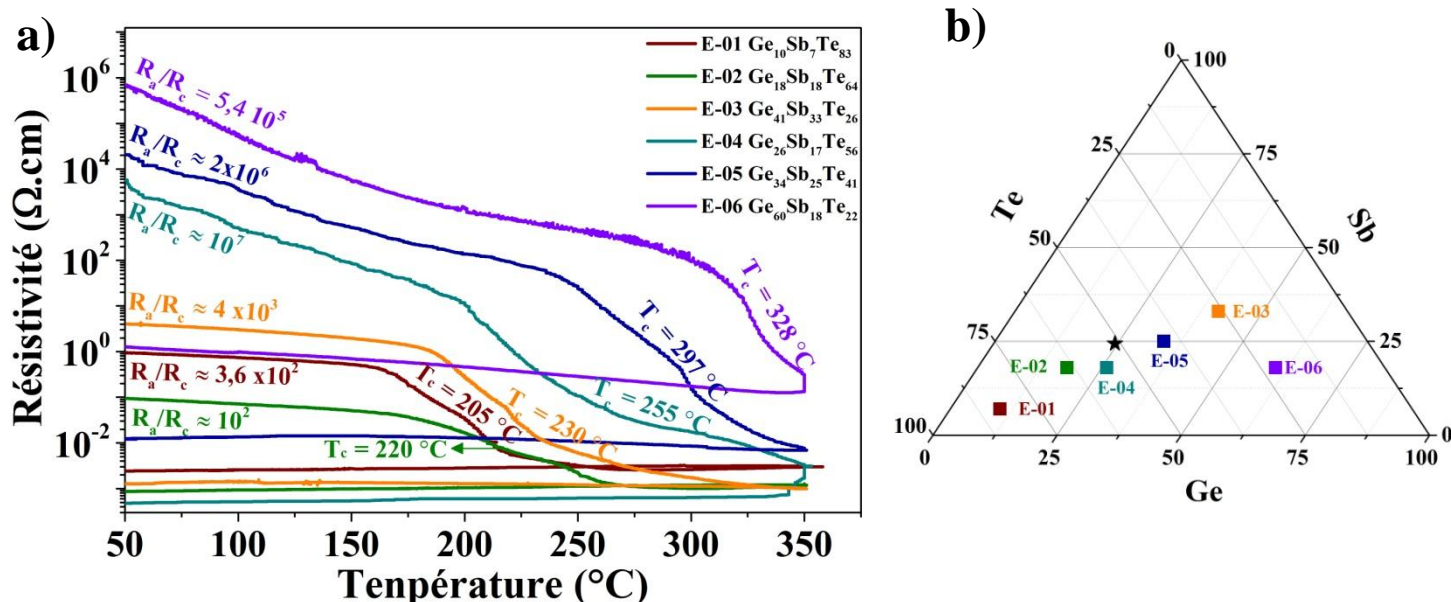


Figure 5. 16 : a) Courbes de résistivité en fonction de la température (rampe de 10 °C/min) pour des films de GST de différentes compositions avec R_a/R_c le rapport de résistivité entre la phase amorphe et la phase cristalline et T_c la température de cristallisation des couches et b) la répartition des compositions testées sur le diagramme ternaire.

Les mesures de résistivité en fonction de la température montrent que la température de cristallisation des films, ainsi que le rapport de résistivité entre les deux phases (R_a/R_c) varient considérablement en modifiant la composition des films. En effet, les courbes de résistivité obtenues montrent que les films de GST de composition riche en Ge et donc riche en C, présentent des températures de cristallisation très élevées (T_c > 250 °C), un état amorphe très résistif et un fort contraste de résistivité. En revanche, les films de GST riches en Te présentent des T_c et un rapport R_a/R_c plus faibles. Ainsi, nous pouvons ajuster facilement les propriétés de changement de phase de nos films de GST déposés par PE-MOCVD en modifiant leur composition en Ge, Sb et Te à l'aide des paramètres de dépôt et d'injection de précurseurs. Il faut noter que d'autres procédés de dépôt MOCVD ont permis

l'obtention de plusieurs compositions mais les propriétés de changement de phase de ces films varient très peu à cause du taux élevé de contaminants piégés dans les couches (C, N et H).

IV- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la dissociation du précurseur TDMASb génère une très faible quantité de carbone. Le précurseur TDMASb semble se dissocier complètement dans le plasma et les fragments organiques issus de sa dissociation sont facilement éliminés par les radicaux H sous forme de gaz volatil. Ainsi, la contamination carbone dans les dépôts de films de GST proviendrait essentiellement, comme dans le cas du GeTe, du précurseur de Ge (TDMAGE).

Ensuite, nous avons montré qu'en injectant les trois précurseurs organométalliques TDMAGE, TDMASb et DIPTe dans un plasma Ar+H₂, des films de GST continus et homogènes ont été déposés. En variant les paramètres d'injection (t_{ON}^{liq}), la nature et le débit des gaz (H₂, NH₃), une large gamme de composition a été obtenue. Des compositions riches en Ge ont été obtenues dans un plasma Ar+H₂ alors que des compositions riches en Te ont été obtenues dans un plasma Ar+H₂+NH₃. L'effet de NH₃ sur la composition des couches n'est pas encore clair mais il semble limiter la gravure de Te par les radicaux H tout en accélérant les vitesses de dépôts de Te. Enfin, les mesures de résistivité ont montré que la stœchiométrie des couches influe fortement sur leurs propriétés de changement de phase.

Une comparaison entre notre procédé de dépôt et ceux généralement utilisés pour le dépôt des PCM est présentée dans le tableau suivant. En effet notre procédé PE-MOCVD à injection liquide pulsée présente des caractéristiques plus proches de celles obtenues en PVD. Contrairement aux autres procédés de dépôt par voie chimique, notre procédé permet d'obtenir une large gamme de compositions, avec un taux contrôlé de contaminants et des vitesses de dépôt adaptées pour des applications industrielles. Cependant, pour qu'un tel procédé puisse remplacer la PVD dans la fabrication des mémoires PCRAM, il faut qu'il présente une bonne conformité et une grande capacité de remplissage des structures confinées possédant un facteur de forme élevé. De plus, le matériau déposé doit présenter des propriétés électriques similaires à celles obtenues pour les matériaux déposés par PVD. Nous allons alors étudier dans le chapitre suivant la conformité du procédé et les propriétés électriques des matériaux déposés par PE-MOCVD.

	Couche homogène	Composition		Contrôle des contaminants dans la couche	Vitesse de dépôt	Ref
		Stœchiométrie GST225	Large gamme			
PVD	+	+	+	+	+	[177]
MOCVD thermique	±	+	-	-	±	[85], [92], [93], [95]
ALD	+	±	-	-	-	[178]–[180]
Notre procédé PE-MOCVD	+	+	+	±	+	

Tableau 5. 6 : Comparaison entre le procédé de dépôt PE-MOCVD utilisé dans ce travail et les autres procédés de dépôt de films de PCM en termes d'homogénéité, de contrôle des compositions et des contaminants ainsi que de vitesses de dépôt.

Chapitre 6 : Intégration du matériau à changement de phase dans des structures confinées et des dispositifs mémoires PCRAM

Suite aux études des conditions de dépôt permettant d'élaborer des couches de GeTe et de GST de compositions stœchiométriques comportant un taux de contamination carbone contrôlé, il est désormais nécessaire de vérifier la conformité du procédé de dépôt ainsi que sa capacité à remplir des structures confinées (vias, tranchées...) présentant des facteurs de formes élevés. La première partie de ce chapitre est donc consacrée à une étude de l'impact des conditions de dépôt sur la conformité du procédé. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'évaluation des caractéristiques électriques de nos matériaux déposés par PE-MOCVD et intégrés dans des dispositifs mémoire PCRAM. Pour cela, nos films de GeTe à faible taux de carbone ont été intégrés dans des dispositifs de type planaires (« plug-type » en anglais) sur lesquels de premiers tests électriques ont pu être réalisés. Cette étude nous a ainsi permis de tester le fonctionnement d'une mémoire PCRAM à base d'un matériau à changement de phase déposé par PE-MOCVD.

I- Conformité du dépôt par PE-MOCVD

I.1- Dépôt dans un plasma Ar + H₂

Dans cette partie a été évaluée la conformité du procédé PE-MOCVD à injection liquide pulsée et sa capacité à remplir des structures confinées. Dans un premier temps, des couches de GeTe ont été déposées dans des tranchées présentant différents facteurs de forme (de 1 à 1,5) selon les conditions de dépôt et d'injection « références » présentées dans les tableaux 6.1 et 6.2. Ensuite, une coupe transversale des tranchées a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) afin d'observer la morphologie du film déposé. Les images MEB obtenues en mode rétrodiffusé (figure 6.1 (a) et (b)) montrent que le dépôt de GeTe dans ces conditions est très directionnel. En effet, les couches de GeTe se déposent préférentiellement sur le haut et au fond du motif. Seulement une très fine couche de GeTe recouvre les flancs de la tranchée. De plus, nous pouvons remarquer que l'épaisseur du film déposée au fond du motif est inférieure de 20 % à celle déposée au sommet du motif. Cette différence est d'autant plus importante que le facteur de forme est élevé, elle atteint 35 % pour la tranchée de largeur 65 nm. Cela suggère que la diffusion des espèces actives vers le fond du motif est limitée et devient de plus en plus difficile lorsque le facteur de forme augmente.

$t_{\text{dépôt}}$ (min)	$D_{\text{sub-douche}}$ (mils)	T_{sub} (°C)	T_{shower} (°C)	P_{RF} (W)	P (torr)	D_{Ar} (sccm)	D_{H_2} (sccm)
7	600	160	65	200	5	500	500

Tableau 6. 1: Conditions de dépôt « références » des films de GeTe avec $D_{\text{sub-douche}}$ la distance entre le porte-substrat et la douche de répartition, T_{sub} la température du porte-substrat, T_{shower} la température de la douche de répartition, P_{RF} la puissance RF appliquée au plasma, P la pression de la chambre de dépôt, D_{Ar} et D_{H_2} les débits d'argon et d'hydrogène.

Injecteur Ge				Injecteur Te			
f_{inj} (Hz)	$t_{\text{ON}}^{\text{liq}}$ (ms)	$t_{\text{ON}}^{\text{mélange}}$ (ms)	P_{inj} (bar)	f_{inj} (Hz)	$t_{\text{ON}}^{\text{liq}}$ (ms)	$t_{\text{ON}}^{\text{mélange}}$ (ms)	P_{inj} (bar)
0,4	2	50	2,5	0,5	2	50	2,5

Tableau 6.2: Conditions d'injections avec f_{inj} correspond à la fréquence d'injection, $t_{\text{ON}}^{\text{liq}}$ le temps d'ouverture du premier injecteur liquide, $t_{\text{ON}}^{\text{mélange}}$ le temps d'ouverture du second injecteur mélange et P_{inj} la pression dans la chambre de mélange liquide + gaz

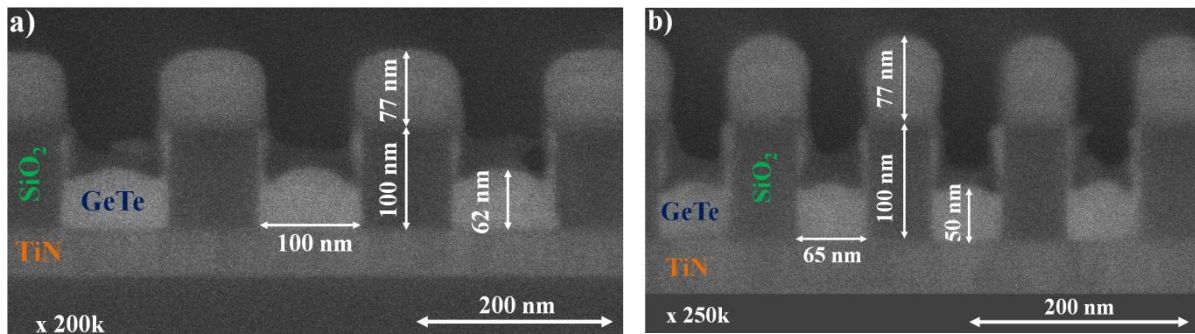


Figure 6.1: Images MEB, en mode rétrodiffusé, d'un film de GeTe déposé dans les conditions « références » (tableau 6.1 et 6.2) dans des tranchées présentant un facteur de forme de a) 1 (largeur de tranchées de 100 nm) et b) 1,5 (largeur de tranchées de 65 nm).

Le matériau binaire a ensuite été déposé dans des vias de 120 et 290 nm de diamètre (facteur de forme de 0,7 et 1,6) dans les mêmes conditions de dépôt et d'injection que précédemment, mais avec un temps de dépôt plus long ($t = 30\text{min}$). Une coupe de l'échantillon par FIB (Focus Ion Beam) a ensuite été réalisée afin d'observer la morphologie du dépôt au MEB. Pour ce faire, une fine couche de tungstène a été déposée en surface de l'échantillon *in situ* dans le FIB afin de protéger la couche de GeTe lors de la coupe. Les images MEB montrent que les vias sont complètement remplis avec le matériau GeTe (figures 6.2 (a) et (b)). Cependant, le haut du via de 290 nm ne présente pas une surface plane. De plus, nous remarquons la présence d'un trou au-dessus du via 120 nm. Ainsi, pour pouvoir intégrer ensuite de telles structures dans des dispositifs, un polissage mécano-chimique (CMP) sera alors indispensable afin de planariser la surface au-dessus du via. Enfin,

pour des structures confinées possédant un facteur de forme plus élevé, ces conditions de dépôt ne sont donc pas très adaptées. La conformité du procédé doit donc être améliorée.

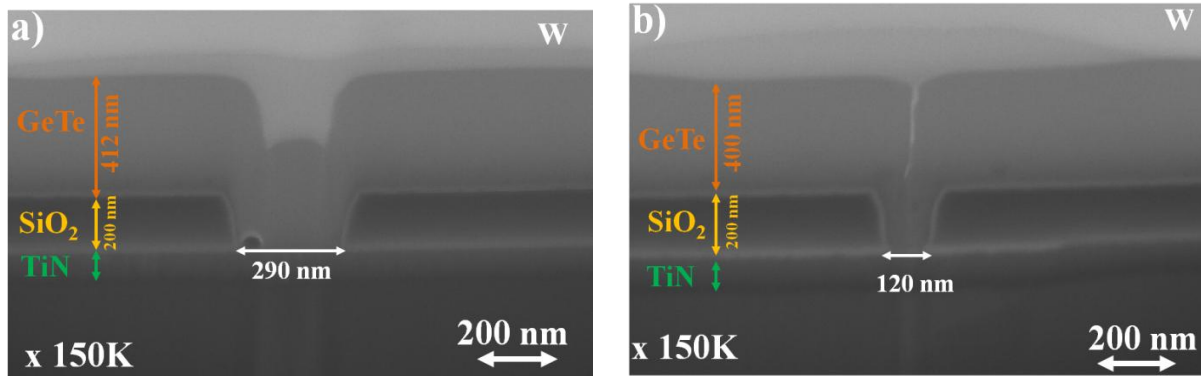


Figure 6. 2: Images MEB d'un film de GeTe déposé a) dans un via de 290 nm de largeur (facteur de forme 0,7) et b) dans un via de largeur 120 nm (facteur de forme 1,6).

Dans ce contexte, de nombreux groupes ont démontré que la conformité d'un procédé de dépôt assisté par plasma peut être améliorée en utilisant un plasma à double fréquence [181]–[183]. Nous avons donc étudié l'impact de l'ajout d'une composante BF sur la conformité de notre procédé de dépôt. Les couches de GeTe ont alors été déposées dans des tranchées présentant différents facteurs de forme à partir d'un plasma DF (100W RF + 100W BF). Les autres paramètres de dépôt sont ceux présentés dans les tableaux 6.1 et 6.2. Les images MEB présentées aux figures 6.3 (a) et (b) montrent alors que l'ajout d'une composante BF améliore le remplissage des tranchées par le GeTe. Contrairement à ce qui a été observé dans le cas précédent, l'épaisseur du film déposé au fond des tranchées est supérieure de 30 % à celle déposée au sommet des motifs.

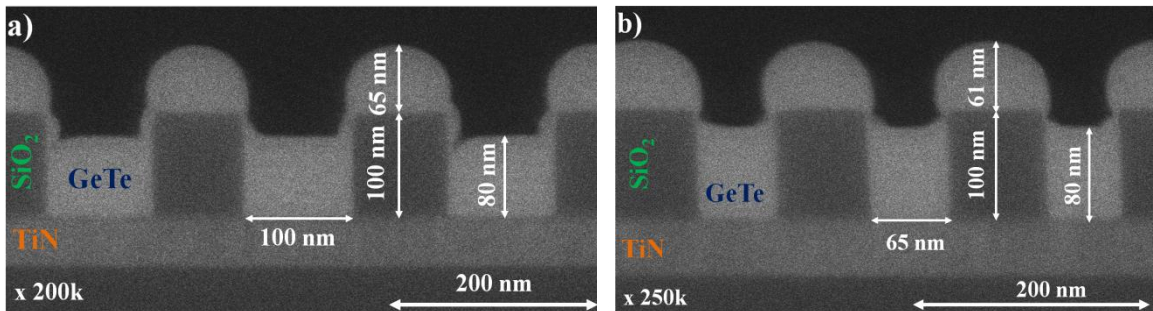


Figure 6. 3: Images MEB, en mode rétrodiffusé, d'un film de GeTe déposé à partir d'un plasma DF dans des tranchées présentant un facteur de forme de a) 1 (largeur de 100 nm) et b) 1,5 (largeur de 65 nm).

Afin d'évaluer un peu mieux la capacité de remplissage de ce procédé DF, des dépôts de GeTe ont été réalisés dans des vias présentant des facteurs de forme de 0,9 à plus de 5 et avec des temps de dépôt plus longs ($t = 30$ min). Les images MEB de ces échantillons présentées aux figures 6.4 (a), (b) et (c) montrent alors que les vias sont entièrement remplis avec le matériau à changement de phase. Le remplissage est possible pour des vias

possédant des facteurs de formes supérieurs à 5 ($f = 5,75$). De plus, les couches recouvrant les vias sont quasiment planes permettant de s'affranchir de toute planarisation ultérieure après dépôt.

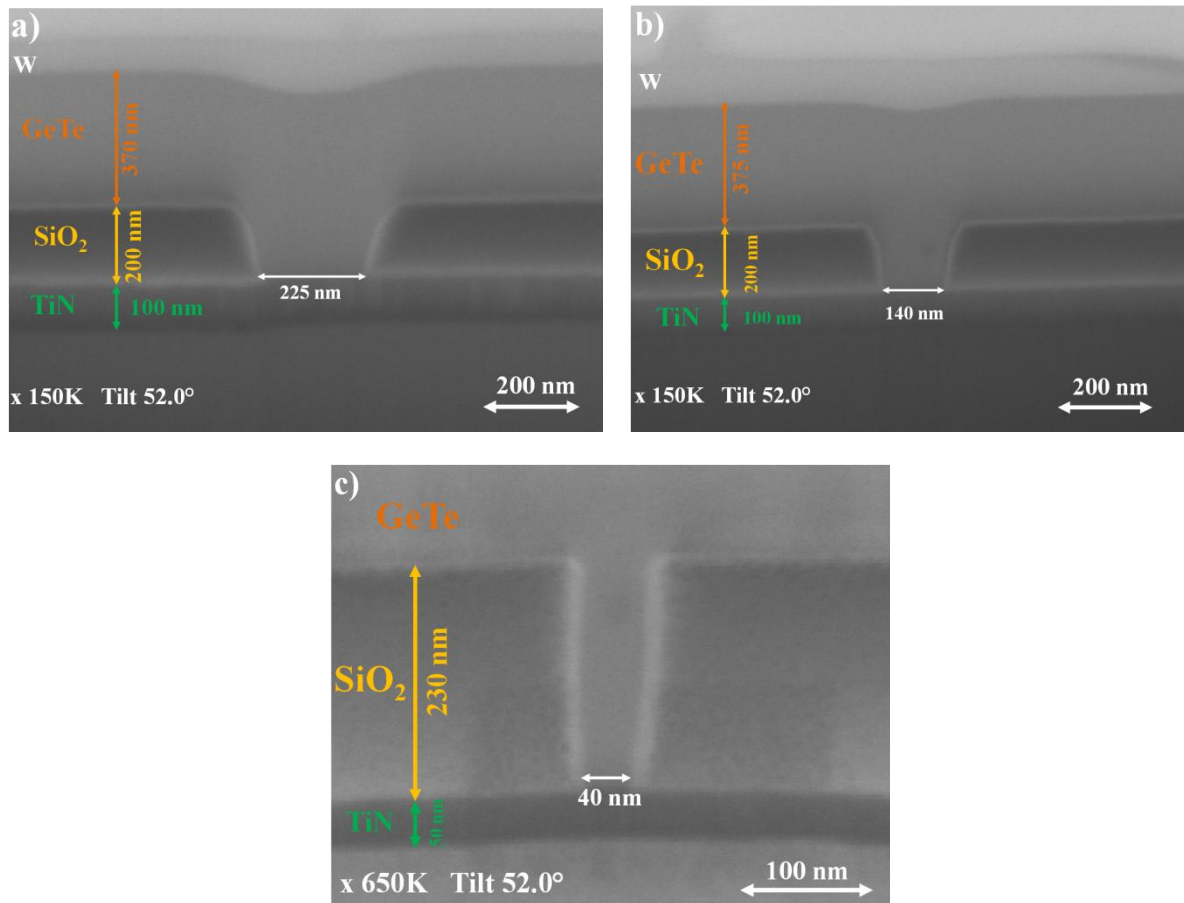


Figure 6. 4: Images MEB d'un dépôt de GeTe réalisé à partir d'un plasma à double fréquence DF (composé de 50 % Ar – 50 % H₂ pendant 30 minutes) dans des vias de facteurs de forme a) 0,9 b) 1,4 et c) 5,75.

Ainsi, l'ajout d'une composante BF au plasma a permis d'améliorer notablement la capacité de remplissage de notre procédé PE-MOCVD. Nous pouvons alors attribuer cette amélioration à :

- **une modification dans la dissociation des précurseurs** : en modifiant la fréquence plasma, la densité du plasma ainsi que la fonction de distribution de l'énergie des électrons peuvent être modifiées. Ceci peut alors avoir pour conséquence une modification des réactions dans le volume du plasma ainsi qu'à l'interface plasma/surface. La nature des radicaux issus des réactions de dissociation et leur interaction avec la surface (temps de résidence, coefficient et énergie d'adsorption) peuvent ainsi être modifiées. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre 4 (section II.1.2), l'ajout d'une composante BF permet une dissociation plus efficace des précurseurs dans le plasma et aboutit alors à la formation de

radicaux de plus petites tailles qui pourraient plus facilement diffuser vers le fond des tranchées et des vias.

- **une modification de l'énergie et du flux des ions** : en ajoutant la composante BF, l'énergie des ions augmente induisant alors une augmentation du bombardement ionique à la surface du substrat. L'énergie transférée aux radicaux en surface est donc plus importante favorisant alors leur mobilité et donc la conformité du dépôt.

- **un chauffage de la surface** : la conformité d'un procédé et sa capacité de remplissage peuvent aussi être améliorées en favorisant la diffusion des espèces en surface par l'augmentation de la température du substrat pendant voire après le dépôt. Cela a notamment été observé dans les dépôts de cuivre par un procédé de reflux « copper reflow process » qui consiste à chauffer le substrat après dépôt d'une fine couche du métal. Ceci permet alors une diffusion des espèces vers le fond du via comme schématisé à la figure 6.5 [184], [185]. Ce phénomène est initié à des températures relativement faibles ($T = 50\text{ °C}$) et peut être accentué pour des températures supérieures à 250 °C [184]. Dans notre procédé de dépôt, l'augmentation du bombardement ionique peut être à l'origine d'une augmentation de la température à la surface du substrat ($T > 160\text{ °C}$) et favoriser ainsi un mécanisme proche de celui se produisant dans le procédé de reflux. Ceci facilite ainsi le remplissage des motifs et peut être à l'origine du dépôt plus épais au fond du via.

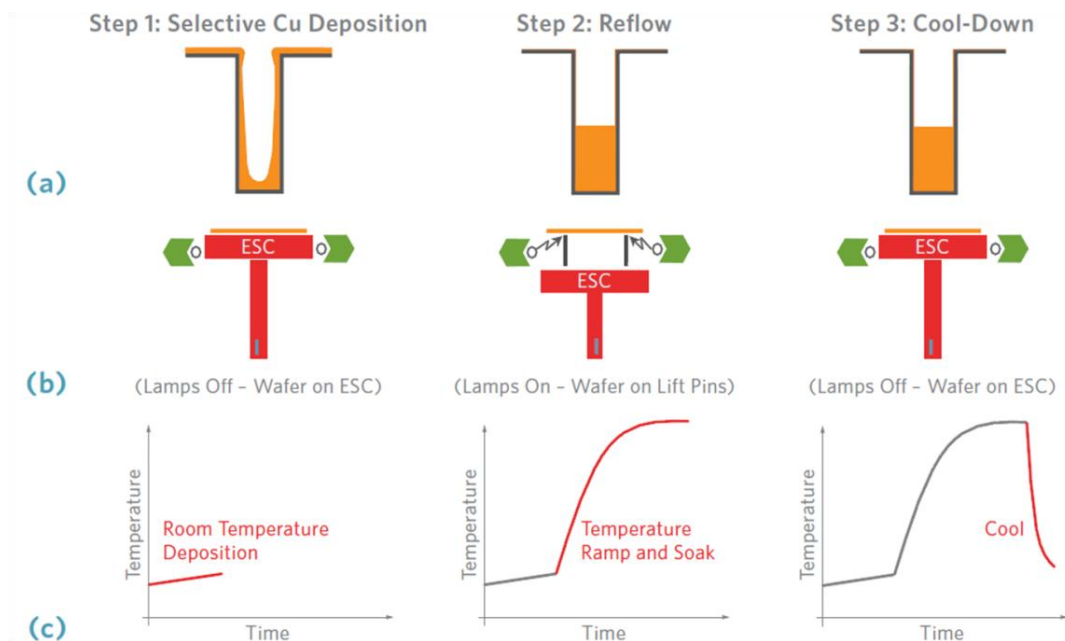


Figure 6. 5: Schémas des différentes étapes d'un procédé de reflux « copper reflow process » : 1) le dépôt de cuivre à température ambiante, 2) Chauffage du substrat et diffusion des espèces vers le fond du via, 3) étape de refroidissement [184].

I.2- Dépôt dans un plasma $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$

Comme démontré ci-dessus, le dépôt d'un film de GeTe à partir d'un plasma DF $\text{Ar} + \text{H}_2$ a permis le remplissage de vias et de tranchées possédant des facteurs de forme

élevés. Néanmoins, comme présentés au chapitre 4 (section II.1.2), ces conditions de dépôt ne sont pas optimales pour obtenir des couches comportant un très faible taux de contamination carbone. En effet, les couches de GeTe déposées à partir d'un plasma DF, composé de 50% Ar – 50% H₂ présentent de forts pourcentages en C de l'ordre de ≈ 27 % at. L'objectif de ce travail de thèse étant de réussir à déposer un matériau à changement de phase faiblement dopé en carbone dans des structures possédant un facteur de forme élevé, nous nous sommes donc intéressés à la conformité de dépôts obtenus à partir d'un plasma composé d'Ar, d'H₂ et de NH₃. En effet, nous avons vu que l'ajout de NH₃ dans la phase gazeuse est le paramètre le plus efficace pour réduire le taux de carbone dans les couches jusqu'à 2% at. Ainsi, des couches de GeTe ont alors été déposées dans des tranchées présentant différents facteurs de forme et selon les conditions de dépôt résumées dans les tableaux 6.2 et 6.3.

$t_{\text{dépôt}}$ (min)	$D_{\text{sub-douche}}$ (mils)	T_{sub} (°C)	T_{shower} (°C)	P_{RF} (W)	P (torr)	D_{Ar} (sccm)	D_{H_2} (sccm)	D_{NH_3} (sccm)
15	600	160	65	100	7,5	638	212	150

Tableau 6. 3: Conditions de dépôt d'une couche de GeTe à faible taux de C avec $D_{\text{sub-douche}}$ la distance entre le porte-substrat et la douche de répartition, T_{sub} la température du porte-substrat, T_{shower} la température de la douche de répartition, P_{RF} la puissance RF appliquée au plasma, P la pression de la chambre de dépôt, $D_{\text{Ar}}, D_{\text{H}_2}, D_{\text{NH}_3}$ les débits d'argon, d'hydrogène et d'ammoniac.

Les images MEB des figures 6.6 (a) et (b) montrent que dans ces conditions la croissance des couches de GeTe est beaucoup plus rapide au sommet des motifs. Ceci a pour conséquence un recouvrement des motifs avant leur remplissage et est probablement dû à la vitesse de dépôt très élevée ($v_{\text{dep}} = 20$ nm/min) en présence de NH₃. Le remplissage des tranchées ne semble donc pas possible à partir d'un plasma RF composé d'Ar, d'H₂ et de NH₃. C'est pourquoi nous avons alors testé l'ajout d'une composante BF ($P_{\text{BF}} = 100$ W) à la RF dans le but d'améliorer la conformité du dépôt même si l'incorporation d'une plus grande quantité de C est attendue (l'ajout d'une composante BF induit une augmentation du taux de C). La morphologie des couches ainsi obtenues est présentée aux figures 6.6 (c) et (d). L'ajout de la BF permet un dépôt plus important au fond du motif. Cependant ceci n'est pas suffisant pour un remplissage complet du fond de la tranchée. Ainsi, la présence de NH₃ dans la phase gazeuse semble dégrader la capacité de remplissage de notre procédé double-fréquence DF.

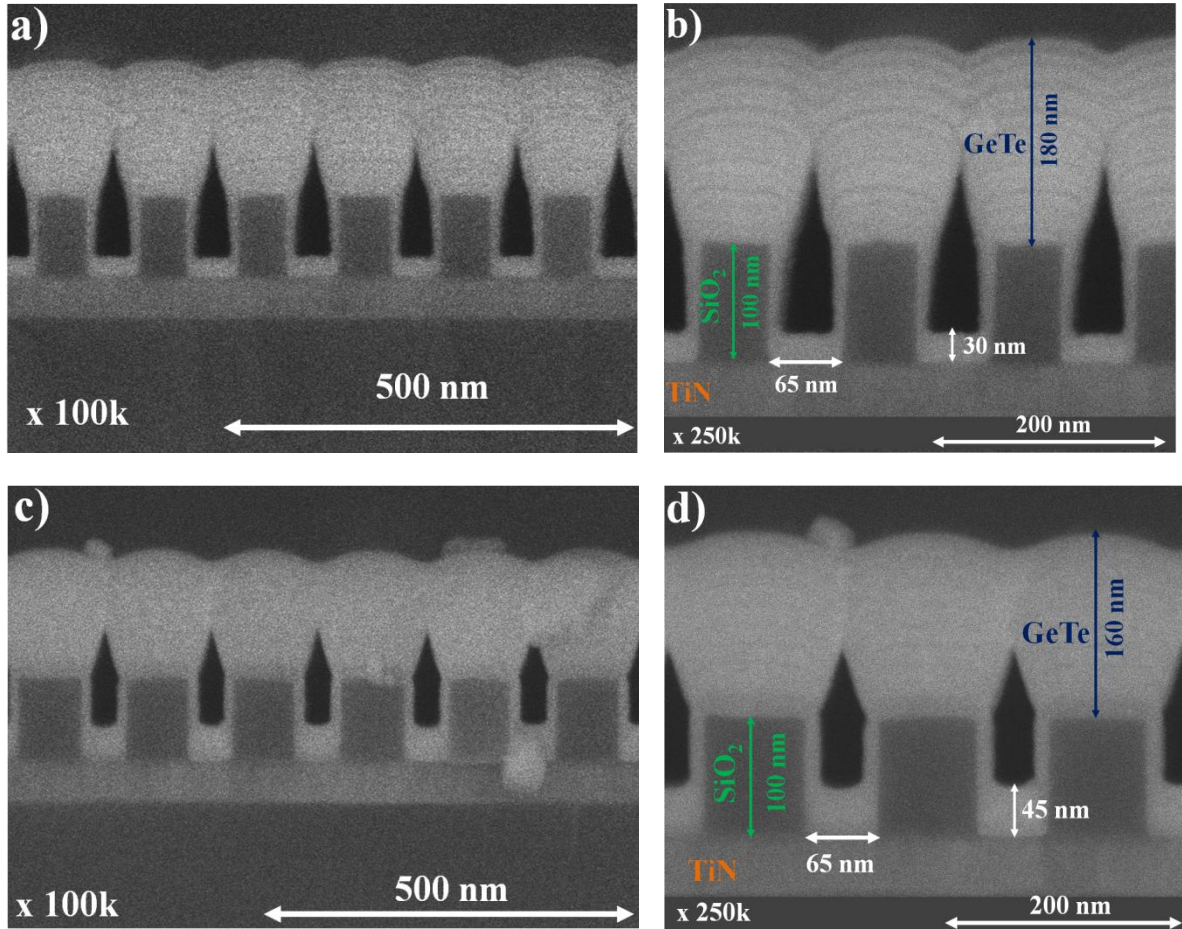


Figure 6. 6: Images MEB en mode rétrodiffusé de couches de GeTe déposées dans des tranchées présentant un facteur de forme de 1,5 pour une largeur de 65 nm à partir : (a)-(b) d'un plasma RF Ar + $H_2 + NH_3$ et (c)-(d) un plasma DF Ar + $H_2 + NH_3$

Nous avons ensuite déposé le film de GeTe à partir des conditions de dépôt qui ont précédemment permis le remplissage complet des via mais en ajoutant un faible pourcentage de NH_3 dans la phase gazeuse (% $NH_3 = 7,5$ %) dans le but de réduire le taux de C. Les nouveaux paramètres sont résumés dans le tableau 6.4. L'image MEB du film déposé dans ces nouvelles conditions est alors présentée en figure 6.7 et montrent que le remplissage au fond du via est améliorée même si la formation d'un trou au niveau du motif est toujours possible compte tenu de la morphologie du dépôt.

$t_{dépôt}$ (min)	$D_{sub-douche}$ (mils)	T_{sub} (°C)	T_{shower} (°C)	P_{RF} (W)	P_{BF} (W)	P (torr)	D_{Ar} (sccm)	D_{H_2} (sccm)	D_{NH_3} (sccm)
7	600	160	65	100	100	5	463	462	75

Tableau 6. 4: Paramètres de dépôt d'une couche de GeTe avec $D_{sub-douche}$ la distance entre le porte-substrat et la douche de répartition, T_{sub} la température du porte-substrat, T_{shower} la température de la douche de répartition, P_{RF} la puissance RF appliquée au plasma, P la pression de la chambre de dépôt, D_{Ar} , D_{H_2} , D_{NH_3} les débits d'argon, d'hydrogène et d'ammoniac.

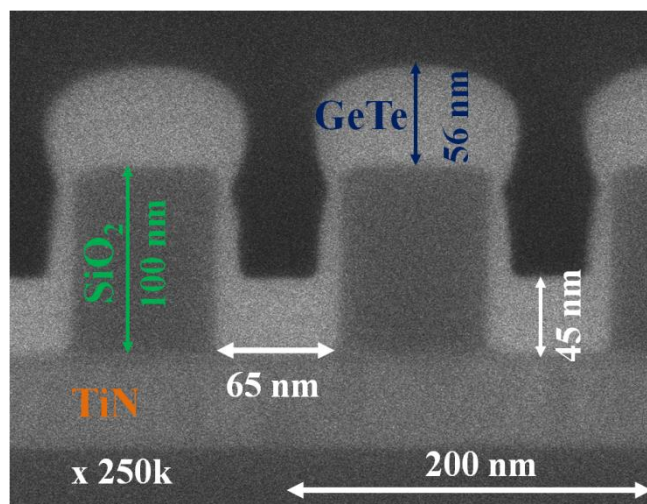


Figure 6. 7: Image MEB, en mode rétrodiffusé, d'une couche de GeTe déposée dans des tranchés présentant un facteur de forme de 1,5 pour une largeur de 65 nm dans les conditions de dépôts présentées dans le tableau 6.4.

Le tableau 6.5 résume l'impact de l'ensemble des conditions de dépôts testées sur le remplissage de tranchés, sur les vitesses de dépôt ainsi que sur le taux de carbone.

Conditions plasma	Epaisseurs déposées $e_{\text{sommet}}/e_{\text{fond}}$ (tranchées de 65nm largeur)	V_{dep} (pleine plaque)	%C	Conformité
50 % Ar – 50 % H ₂ P= 5Torr P _{RF} = 200 W	1,54	11 – 13 nm/min	16%	Moyenne
50 % Ar – 50 % H ₂ P= 5Torr P _{RF} = 100 W P _{BF} = 100 W	0,69	9 - 11 nm/min	27%	Bonne
64 % Ar – 21 % H ₂ – 15 % NH ₃ P= 7,5Torr P _{RF} = 100 W	6	18 – 20 nm/min	4%	Mauvaise
64 % Ar – 21 % H ₂ – 15 % NH ₃ P= 7,5Torr P _{RF} = 100 W P _{BF} = 100 W	3,5	9 - 11 nm/min	7%	Mauvaise
46,3 % Ar – 46,2 % H ₂ – 7,5 % NH ₃ P= 5Torr P _{RF} = 100 W P _{BF} = 100 W	1,24	6 – 8 nm	10 %	Moyenne

Tableau 6.5: Impact des conditions de dépôt sur le rapport d'épaisseurs du dépôt de GeTe sur le sommet et le fond des tranchées $e_{\text{sommet}}/e_{\text{fond}}$, sur la vitesse de dépôt et sur le pourcentage de C dans les films.

Les résultats du tableau 6.5 montrent que la capacité de remplissage des motifs par le GeTe est fortement améliorée par l'ajout d'une composante BF au plasma. Cependant la conformité et le remplissage se dégrade lors de l'ajout de NH₃ dans la phase gazeuse. Ainsi, les conditions optimales permettant de réduire le taux de C ne sont pas bien adaptées pour le remplissage de structures confinées. En conclusion, il semblera alors nécessaire de faire

un compromis entre la conformité du procédé et le taux de carbone résiduel dans les couches.

II- Intégration du matériau dans des dispositifs électriques

Nous nous intéressons dans cette partie à l'évaluation des propriétés électriques du matériau GeTe déposé grâce à notre procédé de dépôt. Des couches de GeTe ont donc été intégrées dans des dispositifs tests « basiques » fabriqués au Leti et sur lesquels des mesures électriques ont été réalisées. Ces mesures nous ont permis d'évaluer :

- ✓ les caractéristiques électriques des dispositifs en états SET et RESET ;
- ✓ le fonctionnement dynamique de la cellule ;
- ✓ l'endurance de la cellule mémoire ;
- ✓ la stabilité de la phase amorphe ou rétention.

II.1- Description simplifiée des étapes technologiques de fabrication des dispositifs électriques « test »

Les dispositifs Leti qui ont été utilisés dans ce travail sont de type « plug ». Ceux-ci consistent en un pilier circulaire en tungstène (de diamètre compris entre 300 nm et 1 μ m) sur lequel est déposée une couche de 100 nm de matériau à changement de phase. La figure 6.8 résume les principales étapes du procédé de fabrication de ces dispositifs. Nous notons que les couches de GeTe ont été déposées dans les conditions de dépôt optimisées et présentées dans le chapitre 4 (mélange de gaz à 95 % H₂, faible puissance et haute pression). Celles-ci renferment 6 % de carbone.

Lors des étapes de fabrication du dispositif, un recuit thermique sous Ar de 15 minutes à 200°C est réalisé (étape 4) et a pour but de cristalliser le matériau à changement de phase. Cette étape est indispensable afin de pouvoir lire ensuite les variations de résistivités au cours des cycles d'écriture et d'effacement du dispositif. En effet, quand le matériau PCM est à l'état amorphe hautement résistif, la cristallisation du volume programmable localisé juste au-dessus du plug a un effet très faible sur la résistance série totale du dispositif rendant ainsi la lecture d'une variation de résistivité très difficile. Ceci exige donc que l'ensemble du film PCM soit à l'état cristallin faiblement résistif (conducteur) afin de permettre la mesure des variations de résistance significatives lors du passage successif du volume programmé de l'état amorphe à cristallin. Or les couches de GeTe déposées dans notre cas présentent une température de cristallisation élevée ($T_c = 265$ °C) ayant pour conséquence que cette étape de recuit à 200°C n'est pas suffisante pour cristalliser le matériau. Néanmoins, il n'est pas possible d'augmenter la température de ce recuit car ceci risque de détériorer la cellule mémoire. Ainsi, avant toute étape de programmation du point mémoire, une séquence d'impulsions électriques devra être appliquée afin de faire commuter le matériau et de le cristalliser localement par effet Joule (au lieu d'une cristallisation par recuit). Les mesures

électriques présentées dans cette partie ont tous été réalisées sur des dispositifs présentant des plugs de 300nm de diamètre.

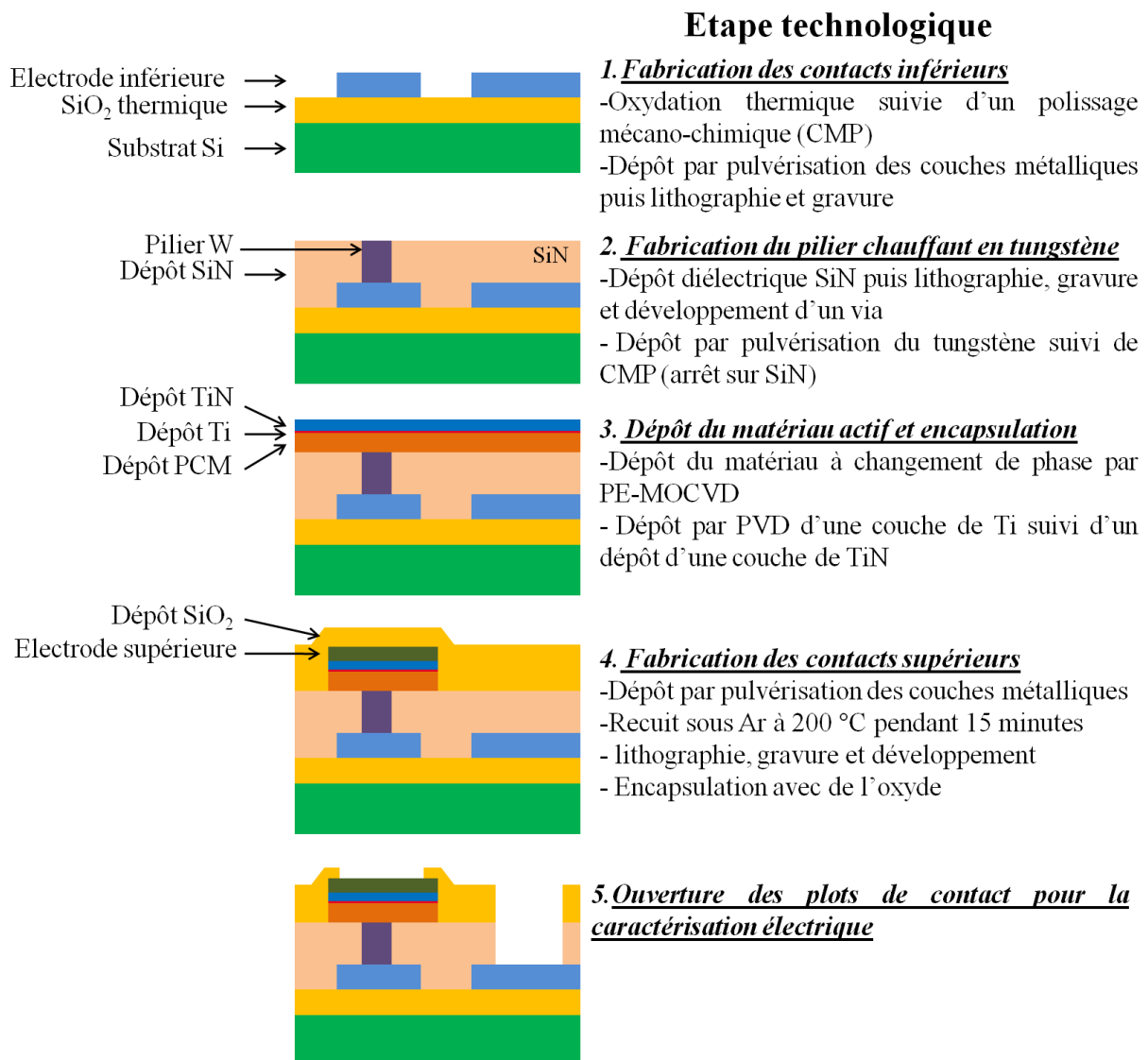


Figure 6.8: Schéma de principe des étapes technologiques utilisées au LETI pour la fabrication des dispositifs tests de type « plug ».

II.2- Caractéristiques électriques des dispositifs PCRAM à base de matériaux déposés par PE-MOCVD

Afin d'obtenir les caractéristiques électriques des dispositifs PCRAM, une succession d'impulsions électriques de tension et de durée variable est appliquée sur ces dispositifs. La séquence que nous avons utilisée est présentée à la figure 6.9. Elle consiste à appliquer une succession d'impulsions de programmation dont la tension augmente progressivement. La durée de chaque impulsion est fixée à 300 ns comportant 5 ns de front de montée et 5 ns de front de descente. Pour chaque impulsion, le courant traversant le dispositif ainsi que la tension sur le dispositif sont mesurés. Il est important de noter que ces mesures sont

effectuées à la fin des impulsions électriques lorsque le dispositif se trouve en régime stationnaire. De plus, entre chaque impulsion électrique, la résistance du dispositif est mesurée à champ électrique dit « faible ». Nous obtenons ainsi les caractéristiques électriques I-V et R-I avec :

- la caractéristique I-V traduisant l'évolution du courant traversant le dispositif pendant l'application d'une impulsion en fonction de la tension appliquée au dispositif,
- la caractéristique R-I montrant l'évolution de la résistance du dispositif, mesurée à champ électrique faible après l'application de l'impulsion électrique, en fonction du courant traversant le dispositif pendant l'impulsion électrique.

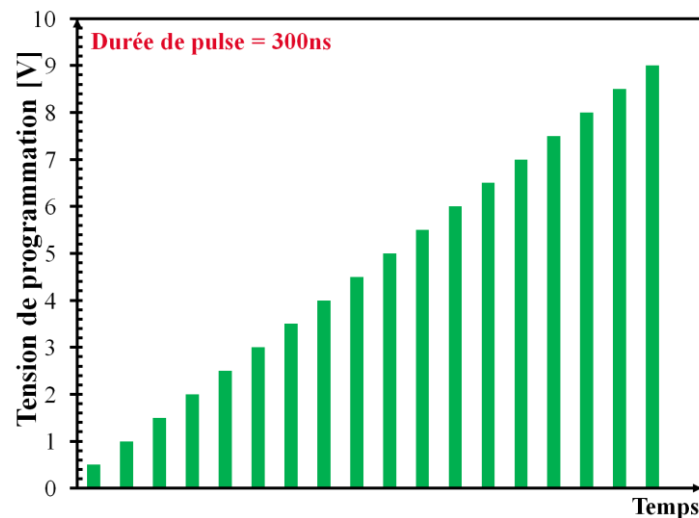


Figure 6. 9: Séquence d'impulsions électriques appliquées aux dispositifs PCRAM afin d'obtenir les caractéristiques I-V et R-I.

Suite au recuit préalable réalisé par effet joule, le matériau GeTe est à l'état cristallin. Les caractéristiques I-V obtenues pour plusieurs cellules GeTe (d'une même plaque) en états set sont tracées à la figure 6.10 (a). Nous constatons que ces caractéristiques se présentent sous forme de droites. Le matériau GeTe déposé par PE-MOCVD présente donc un comportement électrique de type ohmique à l'état cristallin. Ce comportement est similaire à celui observé pour le GeTe déposé par PVD [186]. De plus, nous notons que les caractéristiques obtenues sont reproductibles d'une cellule à l'autre sur la même plaque, ce qui met en évidence la bonne uniformité des propriétés électriques de la couche déposée. La caractéristique R-I correspondante est alors présentée à la figure 6.10 (b). A faible courant, le GeTe à l'état cristallin présente alors une faible résistance. Lorsque l'intensité traversant le dispositif augmente et s'approche de la valeur seuil notée $I_{\text{RESET}} (\approx 30 \text{ mA})$, une augmentation de la résistance du dispositif est observée et est due à l'amorphisation locale du GeTe qui devient alors hautement résistif.

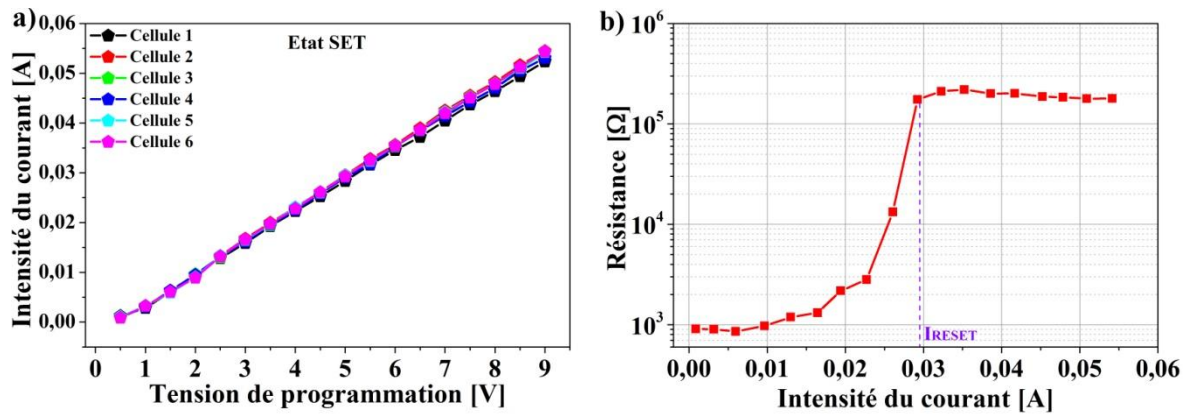


Figure 6. 10: Caractéristiques a) I-V et b) R-I de l'état SET d'un film de GeTe déposé par PE-MOCVD dans un dispositif Léti test de type « plug ».

Une séquence d'impulsion est ensuite appliquée sur le point mémoire à l'état RESET c'est-à-dire dans l'état amorphe. Les caractéristiques I-V de l'état RESET sont alors présentées à la figure 6.11 (a). Nous constatons que pour de faibles tensions, le dispositif et donc la couche de GeTe présente un comportement électrique proche de celui d'un isolant. C'est l'état amorphe OFF. Lorsque la tension appliquée atteint la tension seuil V_{th} (pour Threshold Voltage) qui est caractéristique des matériaux à changement de phase, le comportement électrique du matériau bascule dans un état amorphe ON conducteur. Le courant augmente ainsi d'une façon très brusque. Ce comportement est caractéristique de la majorité des matériaux à changement de phase. La tension seuil V_{th} obtenue pour le matériau GeTe déposé par PE-MOCVD est de 1,5 V. Cette valeur est supérieure à celle généralement mesurée pour le GeTe déposé par PVD ($V_{th} \approx 1V$) [186]. Ceci peut être dû à la présence de carbone dans les couches PE-MOCVD. En effet, il a été démontré que la tension seuil V_{th} est corrélée avec l'énergie d'activation de cristallisation et donc avec la stabilité de la phase amorphe [164], [187]–[189]. Le dopage carbone ayant pour effet une augmentation de l'énergie d'activation de cristallisation [53], une tension seuil V_{th} plus importante est donc attendue pour les couches de GeTe dopées C. De plus les caractéristiques I-V montrent, comme pour l'état SET, une bonne reproductibilité des résultats d'un dispositif à un autre. La caractéristique R-I de l'état RESET du GeTe PE-MOCVD est tracé à la figure 6.11 (b). La cellule, initialement à l'état amorphe présente alors une résistance élevée. Lorsque le courant augmente, cet état est conservé jusqu'à ce que le chauffage induit par effet joule soit suffisant pour recristalliser le matériau ($I_{SET} \approx 20$ mA). La cellule passe alors dans un état SET faiblement résistif à l'origine de la chute de résistance observée sur la courbe R-I. Pour des intensités de courant encore plus élevées ($I_{RESET} \approx 30$ mA), nous observons ensuite une augmentation de la résistance du dispositif pour atteindre de nouveau la résistance initiale de l'état RESET. La cellule est ainsi revenue à l'état RESET hautement résistif.

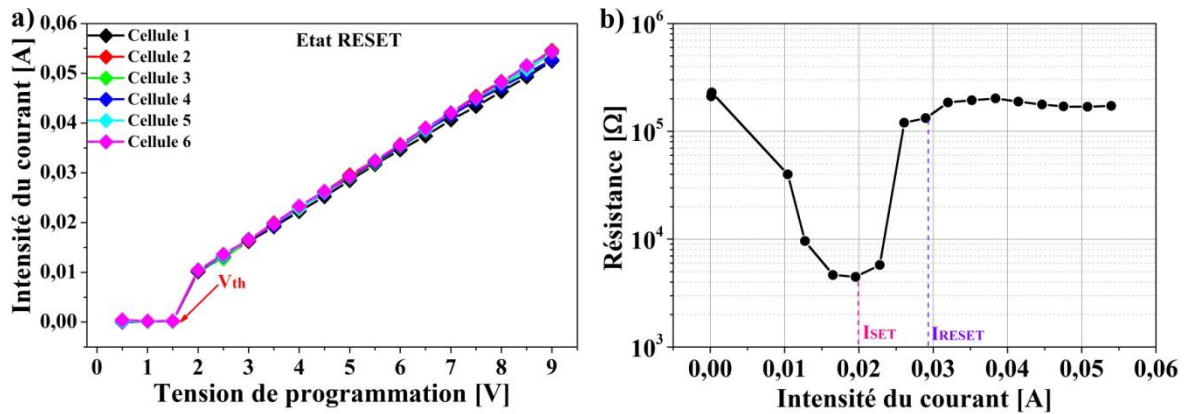


Figure 6. 11: Caractéristiques a) I-V et b) R-I de l'état RESET du GeTe déposé par PE-MOCVD dans un dispositif Léti test de type « plug ».

Sur les figure 6.12 (a) et (b) sont présentées les caractéristiques R-I des états SET et RESET de cellules Léti intégrant des films de GeTe déposé par PVD [164]. Nous constatons alors que les caractéristiques électriques obtenues avec le GeTe PE-MOCVD sont très proches de celles obtenues avec la PVD. De plus, les intensités I_{SET} et I_{RESET} sont du même ordre de grandeur.

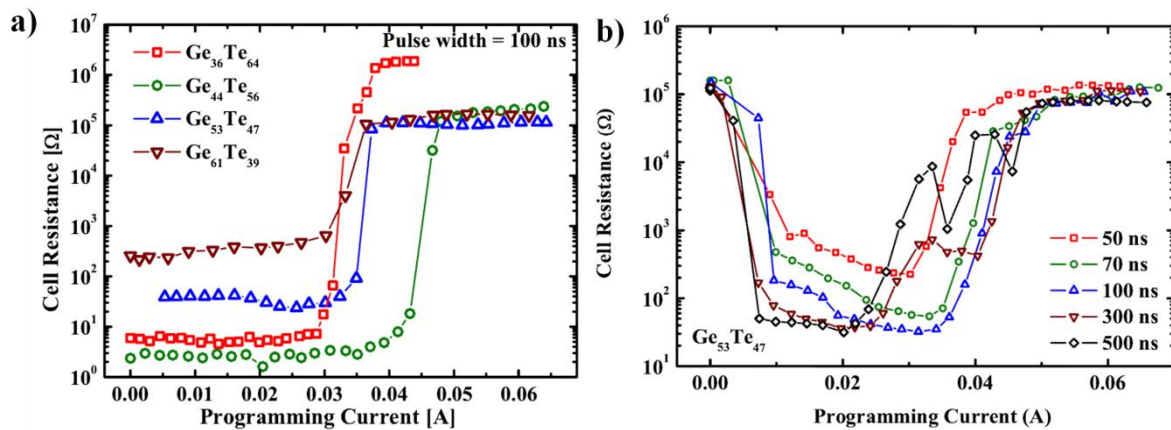


Figure 6. 12: Caractéristiques R-I des états SET et RESET de films de GeTe déposés par PVD [164].

II.3- Endurance

Un autre aspect fondamental dans l'évaluation d'un dispositif mémoire est son endurance. Nous rappelons que l'endurance d'une cellule mémoire est définie comme le nombre de cycles écriture – effacement que la cellule peut supporter en conservant une fenêtre de programmation (rapport R_a/R_c) répondant aux spécifications souhaitées. La séquence qui a été utilisée pour réaliser les tests d'endurance des cellules PCRAM intégrant le GeTe PE-MOCVD est présentée à la figure 6.13 (a). Cette séquence est constituée :

- d'une impulsion dite de RESET (40 mA pendant 300 ns) suivie d'une impulsion de lecture à faible tension,

- d'une impulsion dite de SET (intensité 20 mA durant ≈ 900 ns comportant 300 ns de palier et 600 ns de front de descente, le front de montée étant lui très rapide de l'ordre de quelques ns) suivie à nouveau d'une impulsion de lecture à tension faible.

Cette séquence est alors répétée 10^5 fois et les résultats sont présentés à la figure 6.13 (b). Nous remarquons que le contraste de résistance entre la phase amorphe et la phase cristalline est conservé pendant 10^3 cycles. Au-delà de 10^3 cycles une dégradation de l'état RESET apparaît avec une chute de la résistance. Ceci a été observé pour plusieurs cellules confirmant ainsi la reproductibilité des propriétés électriques d'un dispositif à un autre. Néanmoins, les valeurs obtenues sont très éloignées de ce que l'on peut trouver dans la littérature avec 10^8 cycles atteints pour des cellules intégrées dans des prototypes [16]. Une des principales raisons de cette dégradation relativement rapide par rapport à l'état de l'art est le fait que ces dispositifs ne sont pas vraiment adaptés pour l'étude de cyclabilité ou d'endurance. De plus, comparé à l'état de l'art actuel, ces dispositifs sont très larges et nécessitent donc une consommation en énergie trop élevée lors de l'étape de programmation. En effet, il a été démontré que plus l'énergie utilisée pour programmer la cellule est élevée, moins l'endurance sera importante [23]. Néanmoins, nous avons pu montrer quand même une cyclabilité honorable des dispositifs à base de GeTe PE-MOCVD et dans la limite de ce qu'il est possible de réaliser avec les dispositifs tests dont nous disposons.

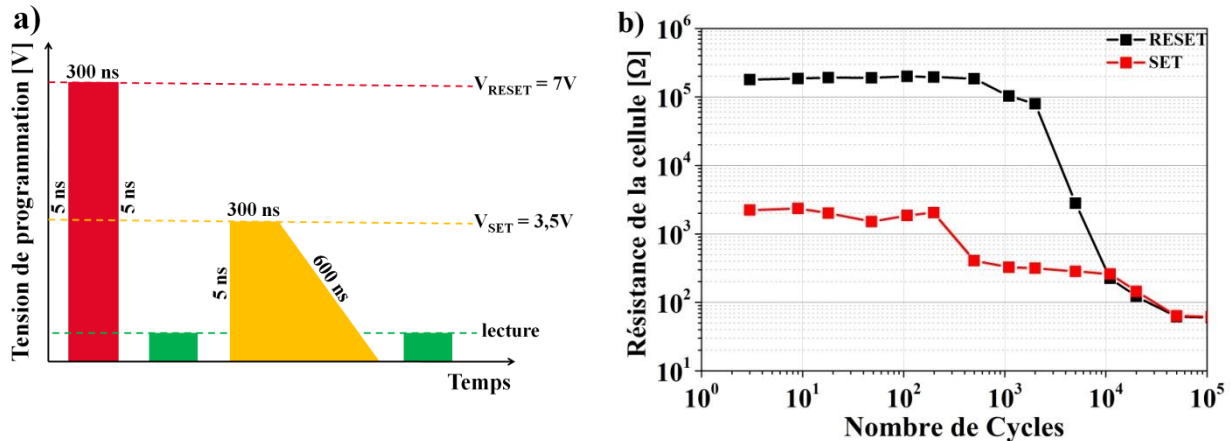


Figure 6. 13: a) Séquence de programmation et de lecture pour la réalisation des tests de cyclabilité des dispositifs PCRAM. b) Courbe d'endurance d'un dispositif PCRAM Léti de type plug comportant un film de GeTe déposé par PE-MOCVD.

II.4- Stabilité de la phase amorphe

Lorsqu'une mémoire est programmée dans l'état RESET (point mémoire et matériau localement en phase amorphe), deux phénomènes liés à la stabilité de la phase amorphe peuvent altérer la rétention des informations. Ces deux phénomènes sont :

- la dérive temporelle de la résistance de l'état RESET ou DRIFT de la résistance,
- la cristallisation spontanée de la phase amorphe.

II.4.1- Dérive temporelle de la résistance de l'état RESET amorphe ou "drift"

La dérive temporelle de la résistance de l'état RESET ou « drift » consiste en une augmentation régulière de la résistivité de la phase amorphe au cours du temps. Cette dérive est communément attribuée à une relaxation structurale de la phase amorphe du matériau à changement de phase au cours du temps. Toutefois, les mécanismes physiques à l'origine de ce phénomène de DRIFT ne sont pas encore complètement compris et plusieurs explications telles que la relaxation des contraintes mécaniques et/ou encore la relaxation d'états de défauts dans le gap du semiconducteur amorphe sont proposées [190], [191]. Bien que cette dérive améliore le contraste entre la phase amorphe et la phase cristalline, celle-ci devient particulièrement problématique pour le stockage multi-niveaux ou plusieurs bits d'informations au sein d'une même cellule sont enregistrés via des états intermédiaires de résistance obtenus par cristallisation partielle du point mémoire. En effet, lorsqu'un grand nombre de niveaux de résistance est défini, l'écart entre chacun de ces niveaux est alors faible. En conséquence, si la résistance d'un état dérive au cours du temps, celle-ci peut devenir égale à la résistance d'un niveau supérieur. Ainsi, lors de la lecture de l'information, il n'est donc plus possible de déterminer l'état initial de programmation de la cellule. La capacité de la technologie PCRAM à stocker plusieurs bits par cellule est donc limitée par l'existence de ce phénomène de dérive de la résistance de l'état RESET ou DRIFT. Le DRIFT de la résistance est bien décrit par une loi de type puissance :

$$R = R_0 (t/t_0)^v \quad \text{Eq.6-1}$$

avec R la résistance à l'instant t du matériau amorphe

R_0 la résistance initiale

t le temps de mesure

t_0 le temps initial

v l'exposant de dérive de la résistance ou coefficient de DRIFT

Le coefficient de DRIFT v est généralement de l'ordre de 0,1 [191] et dépend de la température [192].

Pour caractériser le DRIFT de la résistance de l'état RESET, les cellules PCRAM sont programmées dans l'état RESET puis les valeurs de la résistance de la cellule sont régulièrement mesurées au cours du temps à une température fixe. La figure 6.14 présente les résultats de mesures du DRIFT à température ambiante obtenus sur plusieurs cellules PCRAM à base de GeTe élaboré par PE-MOCVD. Le coefficient de DRIFT obtenu est compris entre 0,12 et 0,15. Cette valeur de v est très proche des valeurs généralement rapportées dans la littérature pour le GeTe déposé par PVD [53], [193].

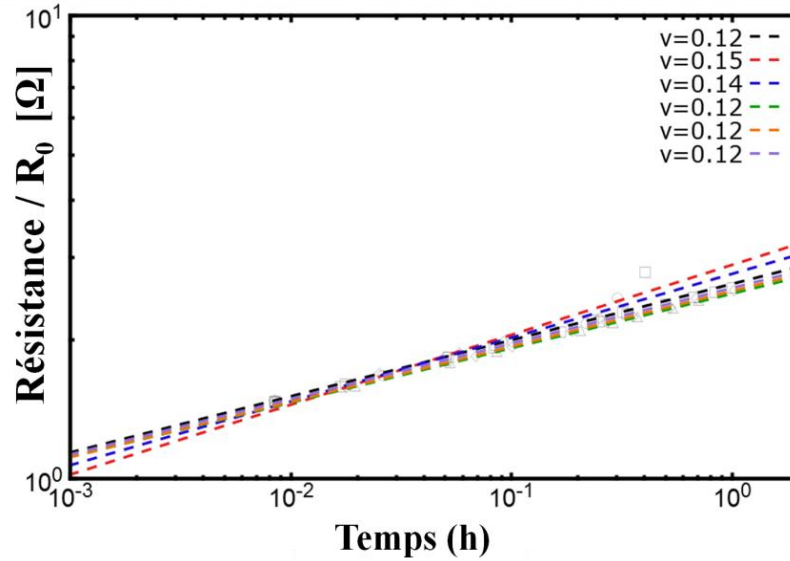


Figure 6. 14: Dérive de la résistance (DRIFT) à température ambiante en fonction du temps de l'état RESET de cellules PCRAM à base de matériau GeTe déposé par PE-MOCVD.

II.4.2- Cristallisation spontanée de la phase amorphe

Un autre phénomène qui limite la rétention de l'information est la recristallisation spontanée de la phase amorphe. Contrairement à la phase cristalline, la phase amorphe n'est par un état thermodynamiquement stable et a tendance à recristalliser spontanément sous l'effet de la relaxation structurale. Cette recristallisation est fortement activée en température et est caractérisée par la perte de l'information stockée dans la cellule du fait de la diminution de la résistance. Beneventi *et al.* ont montré que la recristallisation spontanée des matériaux GeTe est retardée par l'ajout de C dans les couches [53]. De plus, ils ont rapporté que des dispositifs à base de GeTe dopé C (10%) chauffés à 170 °C ne cristallisent qu'au bout de 3h. Dans le but d'évaluer la stabilité de la phase amorphe du matériau GeTe déposé par PE-MOCVD et en se basant sur les travaux de Beneventi *et al.* nous avons donc mesuré la résistivité de nos dispositifs chauffés à 170 °C en fonction du temps. Le chauffage est assuré en posant les dispositifs PCRAM sur une plaque chauffante. La figure 6.15 montre l'évolution de la résistance des dispositifs pendant 16h. Sur les 6 dispositifs testés, nous observons une chute de la résistance de 2 dispositifs (courbe rouge) au bout de quelques heures. Les 4 autres gardent un état hautement résistif même après 16h à 170 °C. Il semble que la phase amorphe des couches GeTe (6% C) déposée par PE-MOCVD présente une stabilité plus importante que celle d'une couche de GeTe dopé C (10% C) déposée par PVD. Ceci peut être lié à une différence de structure de la phase amorphe de la couche de GeTe déposée par PE-MOCVD ainsi qu'à un excès local de Ge plus important que pour les couches que les couches déposées par PVD. En effet, nous avons vu que nos couches PE-MOCVD présentent des gradients de compositions dus à l'injection pulsée des précurseurs engendrant des variations locales de compositions.

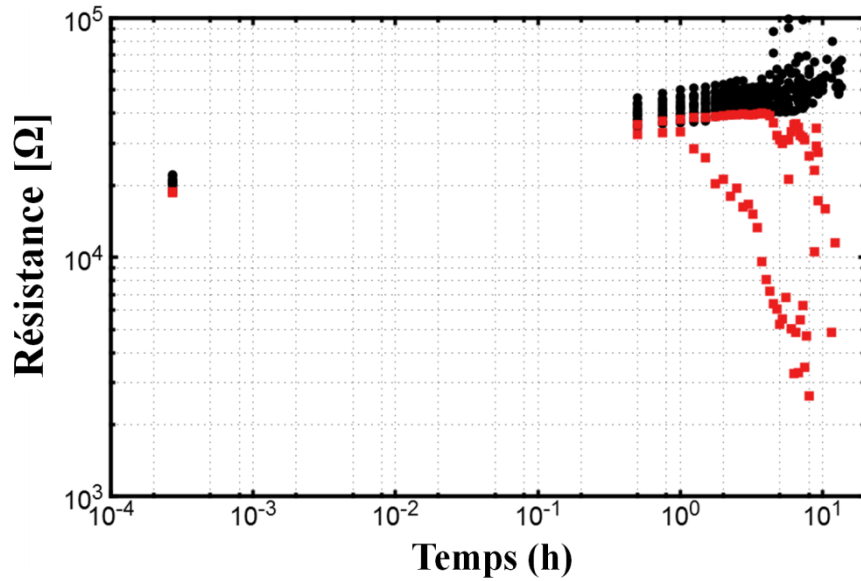


Figure 6. 15: Evolution de la résistance de plusieurs cellules PCRAM comportant un film de GeTe PE-MOCVD et chauffées à 170 °C pendant 16h.

Pour résumer, les dispositifs à base de matériau GeTe (6% C) déposé par PE-MOCVD présentent des caractéristiques électriques comparables à celles obtenues pour des matériaux déposés par la technique PVD classique. Les résultats obtenus montrent une bonne uniformité des propriétés électriques d'un dispositif à un autre. Le fonctionnement dynamique de la cellule mémoire est validé et une endurance de 10^3 cycles a été obtenue. Comme attendu, la présence de carbone dans les couches améliore la stabilité de la phase amorphe. Ces résultats sont très encourageants et démontrent la qualité des couches déposées avec ce procédé de dépôt. Il sera donc désormais intéressant de tester les propriétés électriques des dispositifs à base de matériau GeTe comportant un très faible taux de carbone ($< 5\%$) ainsi que d'autres type de structures PCRAM avec en particulier des structures confinées pour lesquelles cette technique de dépôt a été développée.

III- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les paramètres plasma de notre procédé de dépôt PE-MOCVD déterminent fortement la conformité et la capacité de remplissage de tranchées ou de via par du matériau à changement de phase. En effet, un dépôt réalisé avec un plasma à double fréquence DF (RF + BF) permet le remplissage de structures confinées possédant des facteurs de forme élevés jusqu'à plus de 5. Sans cette composante BF, le dépôt est beaucoup plus directionnel et par exemple la couche déposée sur le haut d'un via n'est pas plane et nécessitera alors par la suite une étape de planarisation. De plus, sans cette composante BF, un trou ou void peut même se former dans les motifs qui présentent les plus forts facteurs de forme. Nous avons aussi montré que l'ajout de NH_3 dans la phase gazeuse, introduit afin d'abaisser le taux de contamination C dans les films, dégrade la capacité de remplissage du procédé de dépôt même en présence de la composante BF.

Ainsi, actuellement nous ne sommes pas encore en mesure d'obtenir un procédé permettant simultanément le remplissage de petits motifs et la réduction importante du taux de carbone dans les couches déposées.

Nous avons validé ici, et pour la première fois, le fonctionnement d'une mémoire à changement de phase à base d'un matériau déposé par PE-MOCVD. Nous avons montré que le matériau GeTe déposé par PE-MOCVD possède des caractéristiques électriques très proches de celles obtenues pour des matériaux déposés par PVD. Ces propriétés pourront être encore améliorées en réduisant le taux de carbone laissant présager des perspectives prometteuses pour cette technique de dépôt. L'utilisation de précurseurs innovants, en particulier en remplaçant notre TDMAGe par un précurseur exempt de C comme le digermane (Ge_2H_6) pourrait donc limiter la contamination C des couches tout en conservant une bonne conformité de dépôt. Ceci fera l'objet d'études ultérieures suite à ce travail de thèse.

Conclusion générale

Les mémoires à changement de phase ou PCRAM se sont imposées ces dernières années comme étant l'un des candidats les plus prometteurs en vue de remplacer la technologie Flash qui est sur le point d'atteindre ses limites en termes de miniaturisation à l'horizon 2020. Les mémoires PCRAM sont basées sur le passage rapide et réversible d'un état amorphe hautement résistif à un état cristallin faiblement résistif d'un matériau à changement de phase (PCM) appartenant généralement à la famille des chalcogénures. Cette technologie présente de nombreux avantages tels que des vitesses de fonctionnement élevées, une capacité de stockage en multi-bits, une bonne endurance ainsi qu'une capacité de miniaturisation poussée. Toutefois, afin d'être pleinement compétitives avec les autres technologies mémoires, certaines performances doivent être encore améliorées. Ainsi, et de manière générale, il est nécessaire de réduire le courant de fonctionnement et la consommation électrique du point mémoire afin de pouvoir diminuer la taille du sélecteur et être alors en mesure d'augmenter la densité d'intégration de ces mémoires. La principale solution envisagée pour atteindre ces objectifs consiste à optimiser l'efficacité de chauffage par effet Joule du point mémoire grâce à un meilleur confinement thermique du matériau en l'intégrant dans des structures confinées de petit volumes et fort facteur de forme. Il est donc nécessaire de développer une technique d'élaboration permettant de remplir efficacement de telles structures. C'est pourquoi, un procédé de dépôt par PE-MOCVD à injection liquide pulsée a été développé dans le travail rapporté dans ce manuscrit.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'élaboration de couches de Ge et de Te dans le but de mieux comprendre les mécanismes de dissociation des précurseurs organométalliques TDMAGe et DIPTe dans le plasma. L'étude par OES du plasma ainsi que l'analyse de la composition chimique des couches par FTIR et XPS nous ont permis de proposer un mécanisme de dissociation pour chacun des deux précurseurs dans un plasma Ar + H₂. Tout d'abord, il semble que le précurseur de Ge ne se dissocie que partiellement dans le plasma (le Ge atomique n'étant pas libéré dans la phase plasma). Des réactions de transposition amorcées par les radicaux H peuvent se produire et être à l'origine de la fixation du carbone dans les couches de Ge sous la forme de liaisons Ge – C. L'analyse XPS a révélé que les couches de Ge sont fortement contaminées en C. En revanche, le précurseur de Te semble se dissocier complètement dans le plasma et les fragments organiques issus de sa dissociation sont éliminés de la phase gazeuse par les radicaux H sous forme de gaz volatils donnant ainsi des couches de Te très faiblement contaminées en C.

Nous avons ensuite démontré qu'il est possible d'élaborer par PE-MOCVD des couches minces, amorphes, homogènes et peu rugueuse du composé binaire GeTe. Les couches ont été obtenues sur différents types de substrats (Si, SiO₂, TiN et W) avec des vitesses de dépôt comprises entre 8-10 nm/min. Le système d'injection liquide pulsée utilisé nous a permis de contrôler la quantité de précurseurs injectés dans le plasma et d'atteindre ainsi une

composition proche de celle du composé stœchiométrique $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$. L'analyse de la composition chimique des couches de GeTe par XPS, FTIR, NRA et ERDA a mis en évidence que les couches de GeTe, comme les couches de Ge, sont très riches en carbone et en hydrogène. Cette forte contamination en C due à la dissociation du précurseur de Ge a pour conséquence une forte augmentation de la température de cristallisation des films ($T_c \approx 380^\circ\text{C}$) comparée à celle attendue pour le GeTe non dopé obtenu par exemple par PVD ($T_c \approx 180^\circ\text{C}$).

Bien que le dopage en carbone améliore la stabilité de la phase amorphe du PCM en provoquant une forte augmentation de sa température de cristallisation, un taux de carbone élevé ralentit néanmoins la vitesse de cristallisation du matériau à changement de phase et diminue alors les vitesses de fonctionnement des dispositifs. C'est pourquoi, nous nous sommes alors focalisés sur la détermination des conditions de dépôt permettant de contrôler et de réduire la contamination en carbone dans les couches de GeTe. L'impact de l'ensemble des paramètres de dépôt sur le taux de carbone a alors été étudié dans un premier temps dans le cas des couches de Ge (compte tenu que le carbone provient majoritairement de la dissociation du précurseur de Ge) et ensuite pour les couches de GeTe. Ainsi, nous avons pu montrer que la quantité de carbone incorporée dans les couches de Ge et GeTe peut être liée :

- au degré de dissociation des précurseurs dans le plasma : le pourcentage de carbone augmente lorsque les précurseurs sont fortement dissociés dans le plasma, par exemple, en augmentant la puissance RF ou en ajoutant une composante BF au plasma ;
- la densité de radicaux H et NH dans le plasma : le pourcentage en C est réduit lorsque les réactions entre les radicaux H ou NH et les ligands hydrocarbonés issus de la dissociation des précurseurs sont favorisées, par exemple, en augmentant la pression ou le débit de H_2 et de NH_3 . Cependant le rôle de l'hydrogène n'est pas très clair. En modifiant les paramètres plasma tel que la puissance et la pression nous avons observé une corrélation entre le taux de carbone dans les couches et la densité de radicaux H dans le plasma. En effet, une densité élevée de radicaux H pourrait aussi amorcer les réactions de transposition fixant le carbone dans les films sous forme de liaisons Ge – C et ainsi contribuer à une augmentation du taux de C dans les couches déposées.

Grâce à un travail d'optimisation des paramètres de dépôt, des couches de GeTe avec 2% at. de carbone peuvent être déposées par un procédé PE-MOCVD à partir de précurseurs organométalliques.

Par ailleurs, l'analyse de la composition chimique des couches de GeTe a mis en évidence que la modification des conditions de dépôt a aussi un large impact sur la composition des couches en Ge et en Te. Une forte dépendance entre la densité de radicaux H dans la phase plasma et le taux de Te dans les couches a ainsi été observé. En enrichissant la phase plasma avec les radicaux H, les couches de GeTe s'appauvrissent en Te. Il semble

ainsi que le Te peut être gravé par les radicaux H sous forme de gaz volatil tel que le TeH_2 . Par ailleurs, l'introduction de NH_3 dans la phase gazeuse permet d'enrichir les couches de GeTe en Te. La présence de NH_3 semble limiter les effets de gravure tout en accélérant la vitesse de dépôt du Te. De plus, la modification des paramètres de dépôt influe sur les vitesses de dépôt. Ceci constitue ainsi un levier supplémentaire pour pouvoir contrôler les vitesses de dépôt et donc la conformité du procédé.

L'élaboration de couches de Sb puis le dépôt du composé ternaire $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ ont ensuite été étudiés. Le dépôt de couches de Sb nous a permis, comme pour le Ge et le Te, de comprendre les mécanismes de dissociation du précurseur de Sb. Bien que la molécule du précurseur organométallique TDMASb soit semblable à celle du précurseur Ge, sa dissociation ne génère qu'une très faible contamination en C. Le mécanisme de dissociation du TDMASb semble être similaire à celui du précurseur DIPTe : les fragments organiques issus de la dissociation du précurseur sont complètement éliminés par les radicaux H ou NH sous forme de gaz volatils. Par ailleurs, en injectant simultanément les précurseurs de Ge, Sb et Te dans le plasma, des couches continues et homogènes de GeSbTe ont été obtenues. L'ajustement des paramètres d'injection et de dépôt nous a permis d'obtenir une large gamme de compositions dont le composé définit stœchiométrique GST225. Nous avons montré que, comme dans le cas du GeTe, la nature des gaz formant le plasma influe fortement sur la composition des couches déposées. De plus, des mesures de résistivités en température ont montré un fort impact de la composition des couches sur leurs propriétés de changement de phase. En effet, la température de cristallisation, la valeur de résistivité des phases amorphe et cristalline ainsi que le contraste de résistivité entre ces deux états varient notablement en fonction de la composition des films. Ainsi, notre procédé de dépôt nous a permis d'élaborer une grande variété de compositions d'alliage ternaire GeSbTe présentant des propriétés de changement de phase très variées.

La capacité de remplissage de structures confinées à fort facteur de forme avec un matériau à changement de phase à l'aide du procédé PE-MOCVD développé dans ce travail de thèse a pu aussi être démontrée. Des vias de facteur de forme atteignant 5,75 ont été complètement remplis, en particulier grâce à l'utilisation d'un plasma double fréquence DF lors du dépôt du PCM. L'ajout d'une composante BF à la puissance RF est en effet nécessaire pour obtenir un remplissage complet des motifs, sans la formation de trou ou de « void » tout en conservant une surface suffisamment plane au-dessus du via. Il faut noter que sans l'utilisation de ce plasma DF et l'ajout d'une composante BF, le dépôt est très directionnel et le remplissage reste limité à des structures possédant de faibles facteurs de forme. Dans ce cas une étape de planarisation sera alors nécessaire pour pouvoir intégrer le matériau dans des dispositifs PCRAM. Néanmoins, la conformité du procédé de dépôt présenté ici va fortement dépendre de la nature des gaz introduits dans la phase plasma. En effet, l'ajout dans le plasma de NH_3 afin de réduire très fortement le taux de carbone dans les couches, ne permet pas de remplir complètement les motifs. C'est pourquoi les paramètres permettant

d'obtenir des films à faible taux de carbone ne seront pas optimaux pour le remplissage des motifs les plus petites ou présentant les plus fort facteurs de forme.

Pour finir, les propriétés électriques des matériaux PCM déposés à l'aide du procédé PE-MOCVD ont pu être évaluées à l'aide de dispositifs mémoires tests. Un film de GeTe présentant un faible taux de carbone a été intégré dans des dispositifs planaires de type « plug » fabriqués au Leti. Les caractéristiques I-V et R-I obtenues montrent un comportement comparable à celui généralement observé pour les matériaux GeTe déposés par PVD avec des intensités I_{SET} et I_{RESET} du même ordre de grandeur. La bonne reproductibilité des propriétés électriques d'un dispositif à un autre et donc la faible variabilité a aussi été mise en évidence. Une endurance de cycles SET/RESET des cellules jusqu'à 10^3 cycles est démontrée. Cette endurance pourrait encore être améliorée en utilisant des dispositifs mémoires avec des plugs moins larges et beaucoup plus adaptés aux tests de cyclabilité. Le coefficient de dérive de la résistance de la phase amorphe ou drift mesuré sur ces cellules tests ($\alpha = 0,12 - 0,15$) est du même ordre de grandeur que celui habituellement mesuré pour le GeTe déposé par PVD. Par ailleurs une très bonne stabilité de la phase amorphe et donc une bonne rétention de l'information, en particulier due à la présence de carbone et à un léger excès de Ge dans les couches a enfin pu être mesuré.

A la suite de ce travail, il serait alors intéressant d'évaluer les propriétés électriques des composés ternaires GeSbTe et de les comparer à celles obtenues pour des films de GST obtenus par PVD. En outre, une étude des propriétés électriques de films intégrés dans des dispositifs confinés devrait permettre de démontrer la baisse des courants d'amorphisation grâce à l'utilisation de telles structures et de confirmer ainsi l'intérêt du procédé de dépôt développé dans cette thèse.

Concernant l'optimisation de la conformité du procédé pour le remplissage de petites structures, d'autres paramètres pourront être ajustés comme par exemple la puissance, la pression, le débit de H_2 afin de réunir des conditions de dépôt permettant à la fois de contrôler le taux de carbone tout en conservant une excellente conformité du procédé. Par ailleurs, afin de s'affranchir complètement du problème de contamination carbone tout en ayant la capacité de remplir des structures confinées les plus agressives, le précurseur organométallique de Ge pourra être remplacé par un précurseur dont la molécule est exempt de carbone comme par exemple le digermane (Ge_2H_6). En effet, les conditions de décomposition de la molécule de digermane à l'aide d'une assistance plasma dans un réacteur CVD est parfaitement compatible avec les conditions de dépôt PE-MOCVD mises en œuvre dans ce travail de thèse. Ceci permettra alors de réduire la contamination en carbone tout en conservant une bonne conformité du procédé.

Références

- [1] F. Masuoka, M. Asano, H. Iwahashi, T. Komuro, and S. Tanaka, "A new flash E²PROM cell using triple polysilicon technology," 1984, pp. 464–467.
- [2] R. Bez, E. Camerlenghi, A. Modelli, and A. Visconti, "Introduction to flash memory," *Proc. IEEE*, vol. 91, no. 4, pp. 489–502, Apr. 2003.
- [3] G. Molas, D. Deleruyelle, B. De Salvo, G. Ghibaudo, M. GelyGely, L. Perniola, D. Lafond, and S. Deleonibus, "Degradation of floating-gate memory reliability by few electron phenomena," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 53, no. 10, pp. 2610–2619, Oct. 2006.
- [4] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, "Ferroelectric Memories," *Science*, vol. 246, no. 4936, pp. 1400–1405, Dec. 1989.
- [5] E. Y. Tsymbal and A. Gruverman, "Ferroelectric tunnel junctions: Beyond the barrier," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 7, pp. 602–604, May 2013.
- [6] D. Lee, S. M. Yang, T. H. Kim, B. C. Jeon, Y. S. Kim, J.-G. Yoon, H. N. Lee, S. H. Baek, C. B. Eom, and T. W. Noh, "Multilevel Data Storage Memory Using Deterministic Polarization Control," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 402–406, Jan. 2012.
- [7] M. Jullière, "Tunneling Between Ferromagnetic Films, Physics Letter A, Volume 54, Issue 3," 1975.
- [8] J.-P. Nozières, "Têtes de lecture et mémoires magnétiques," *Reflets Phys.*, no. 18, pp. 12–16, Mar. 2010.
- [9] A. D. Kent and D. C. Worledge, "A new spin on magnetic memories," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 3, pp. 187–191, Mar. 2015.
- [10] Y. Wang, H. Yu, and W. Zhang, "Nonvolatile CBRAM-Crossbar-Based 3-D-Integrated Hybrid Memory for Data Retention," *IEEE Trans. Very Large Scale Integr. VLSI Syst.*, vol. 22, no. 5, pp. 957–970, May 2014.
- [11] M. N. Kozicki, M. Park, and M. Mitkova, "Nanoscale Memory Elements Based on Solid-State Electrolytes," *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 3, pp. 331–338, May 2005.
- [12] M. Kund, G. Beitel, C.-U. Pinnow, T. Rohr, J. Schumann, R. Symanczyk, K. Ufert, and G. Muller, "Conductive bridging RAM (CBRAM): an emerging non-volatile memory technology scalable to sub 20nm," 2005, pp. 754–757.
- [13] H.-S. P. Wong and S. Salahuddin, "Memory leads the way to better computing," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 3, pp. 191–194, Mar. 2015.
- [14] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, "Redox-Based Resistive Switching Memories - Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 25–26, pp. 2632–2663, Jul. 2009.
- [15] M. Wuttig and N. Yamada, "Phase-change materials for rewriteable data storage," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 11, pp. 824–832, Nov. 2007.

- [16] G. W. Burr, M. J. Breitwisch, M. Franceschini, D. Garetto, K. Gopalakrishnan, B. Jackson, B. Kurdi, C. Lam, L. A. Lastras, A. Padilla, B. Rajendran, S. Raoux, and R. S. Shenoy, "Phase change memory technology," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 28, no. 2, p. 223, 2010.
- [17] K. A. Campbell and C. M. Anderson, "Phase-change memory devices with stacked Ge-chalcogenide/Sn-chalcogenide layers," *Microelectron. J.*, vol. 38, no. 1, pp. 52–59, Jan. 2007.
- [18] D. Lencer, M. Salinga, and M. Wuttig, "Design Rules for Phase-Change Materials in Data Storage Applications," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 18, pp. 2030–2058, May 2011.
- [19] G. Bruns, P. Merkelbach, C. Schlockermann, M. Salinga, M. Wuttig, T. D. Happ, J. B. Philipp, and M. Kund, "Nanosecond switching in GeTe phase change memory cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 4, p. 043108, 2009.
- [20] S. Lai and T. Lowrey, "OUM - A 180 nm nonvolatile memory cell element technology for stand alone and embedded applications," 2001, pp. 36.5.1–36.5.4.
- [21] S. J. Hudgens, "The future of phase-change semiconductor memory devices," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, no. 19–25, pp. 2748–2752, May 2008.
- [22] G. Servalli, "A 45nm generation Phase Change Memory technology," 2009, pp. 1–4.
- [23] S. Lai, "Current status of the phase change memory and its future," 2003, pp. 10.1.1–10.1.4.
- [24] S. Raoux, G. W. Burr, M. J. Breitwisch, C. T. Rettner, Y.-C. Chen, R. M. Shelby, M. Salinga, D. Krebs, S.-H. Chen, H.-L. Lung, and C. H. Lam, "Phase-change random access memory: A scalable technology," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 52, no. 4.5, pp. 465–479, Jul. 2008.
- [25] A. C. Warren, "Reversible thermal breakdown as a switching mechanism in chalcogenide glasses," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 20, no. 2, pp. 123–131, Feb. 1973.
- [26] D. Adler, M. S. Shur, M. Silver, and S. R. Ovshinsky, "Threshold switching in chalcogenide-glass thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 6, p. 3289, 1980.
- [27] A. Pirovano, A. L. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pellizzer, and R. Bez, "Electronic Switching in Phase-Change Memories," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 51, no. 3, pp. 452–459, Mar. 2004.
- [28] X. Zhou, L. Wu, Z. Song, F. Rao, M. Zhu, C. Peng, D. Yao, S. Song, B. Liu, and S. Feng, "Carbon-doped Ge₂Sb₂Te₅ phase change material: A candidate for high-density phase change memory application," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 14, p. 142104, 2012.
- [29] J. H. Coombs, A. P. J. M. Jongenelis, W. van Es-Spiekman, and B. A. J. Jacobs, "Laser-induced crystallization phenomena in GeTe-based alloys. I. Characterization of nucleation and growth," *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 8, p. 4906, 1995.

- [30] A. Bastard, J. C. Bastien, B. Hyot, S. Lhostis, F. Mompiau, C. Bonafos, G. Servanton, C. Borowiak, F. Lorut, N. Bicaïs-Lepinay, A. Toffoli, C. Sandhya, A. Fantini, L. Perniola, E. Gourvest, S. Maitrejean, A. Roule, V. Sousa, D. Bensahel, and B. André, "Crystallization study of 'melt quenched' amorphous GeTe by transmission electron microscopy for phase change memory applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 24, p. 243103, 2011.
- [31] L. van Pieterse, M. H. R. Lankhorst, M. van Schijndel, A. E. T. Kuiper, and J. H. J. Roosen, "Phase-change recording materials with a growth-dominated crystallization mechanism: A materials overview," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 8, p. 083520, 2005.
- [32] J. A. Kalb, F. Spaepen, and M. Wuttig, "Kinetics of crystal nucleation in undercooled droplets of Sb- and Te-based alloys used for phase change recording," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 5, p. 054910, 2005.
- [33] S. Raoux, H.-Y. Cheng, J. Jordan-sweet, T. Monin, F. Xiong, and A. König, "Crystallization properties of Ga-Sb phase change alloys," 2013.
- [34] C. N. Afonso, J. Solis, F. Catalina, and C. Kalpouzos, "Ultrafast reversible phase change in GeSb films for erasable optical storage," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 25, p. 3123, 1992.
- [35] M. Chen, K. A. Rubin, and R. W. Barton, "Compound materials for reversible, phase-change optical data storage," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 9, p. 502, 1986.
- [36] N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata, and M. Takao, "High Speed Overwritable Phase Change Optical Disk Material," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 26, no. S4, p. 61, Jan. 1987.
- [37] S. Ovshinsky, "Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, no. 20, pp. 1450–1453, Nov. 1968.
- [38] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao, "Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory," *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 5, p. 2849, 1991.
- [39] A. Fantini, L. Perniola, M. Armand, J. F. Nodin, V. Sousa, A. Persico, J. Cluzel, C. Jahan, S. Maitrejean, S. Lhostis, A. Roule, C. Dressler, G. Reimbold, B. De Salvo, P. Mazoyer, D. Bensahel, and F. Boulanger, "Comparative Assessment of GST and GeTe Materials for Application to Embedded Phase-Change Memory Devices," 2009, pp. 1–2.
- [40] H.-Y. Cheng, S. Raoux, and J. L. Jordan-Sweet, "Crystallization properties of materials along the pseudo-binary line between GeTe and Sb," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 9, p. 093101, Mar. 2014.
- [41] H. Y. Cheng, T. H. Hsu, S. Raoux, J. Y. Wu, P. Y. Du, M. Breitwisch, Y. Zhu, E. K. Lai, E. Joseph, S. Mittal, R. Cheek, A. Schrott, S. C. Lai, H. L. Lung, and C. Lam, "A high performance phase change memory with fast switching speed and high temperature retention by engineering the GexSbyTez phase change material," 2011, pp. 3.4.1–3.4.4.

- [42] S. Raoux, F. Xiong, M. Wuttig, and E. Pop, "Phase change materials and phase change memory," *MRS Bull.*, vol. 39, no. 08, pp. 703–710, Aug. 2014.
- [43] K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, and M. Wuttig, "Resonant bonding in crystalline phase-change materials," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 8, pp. 653–658, Aug. 2008.
- [44] B. Huang and J. Robertson, "Bonding origin of optical contrast in phase-change memory materials," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 8, Feb. 2010.
- [45] D. Lencer, M. Salinga, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, and M. Wuttig, "A map for phase-change materials," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 12, pp. 972–977, Dec. 2008.
- [46] M. Wuttig and S. Raoux, "The Science and Technology of Phase Change Materials," *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 638, no. 15, pp. 2455–2465, Dec. 2012.
- [47] W. K. Njoroge, H.-W. Wöltgens, and M. Wuttig, "Density changes upon crystallization of Ge₂Sb_{2.04}Te_{4.74} films," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 20, no. 1, p. 230, 2002.
- [48] Q. Hubert, C. Jahan, A. Toffoli, G. Navarro, S. Chandrashekar, P. Noe, D. Blachier, V. Sousa, L. Perniola, J.-F. Nodin, A. Persico, R. Kies, S. Maitrejean, A. Roule, E. Henaff, M. Tessaïre, P. Zuliani, R. Annunziata, G. Pananakakis, G. Reimbold, and B. De Salvo, "Lowering the Reset Current and Power Consumption of Phase-Change Memories with Carbon-Doped Ge₂Sb₂Te₅," 2012, pp. 1–4.
- [49] A. Fantini, V. Sousa, L. Perniola, E. Gourvest, J. Bastien, S. Maitrejean, S. Braga, N. Pashkov, A. Bastard, B. Hyot, A. Roule, A. Persico, H. Feldis, C. Jahan, J. Nodin, D. Blachier, A. Toffoli, G. Reimbold, F. Fillot, F. Pierre, R. Annunziata, D. Bensahel, P. Mazoyer, C. Vallee, T. Billon, J. Hazart, B. De Salvo, and F. Boulanger, "N-doped GeTe as performance booster for embedded Phase-Change Memories," 2010, pp. 29.1.1–29.1.4.
- [50] Y. M. Lee, H. J. Shin, S. J. Choi, J. H. Oh, H. S. Jeong, K. Kim, and M.-C. Jung, "Nitrogen contribution to N-doped GeTe (N: 8.4 at.%) in the structural phase transition," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. 710–713, May 2011.
- [51] Y. Kim, U. Hwang, Y. J. Cho, H. M. Park, M.-H. Cho, P.-S. Cho, and J.-H. Lee, "Change in electrical resistance and thermal stability of nitrogen incorporated Ge₂Sb₂Te₅ films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 2, p. 021908, 2007.
- [52] R. M. Shelby and S. Raoux, "Crystallization dynamics of nitrogen-doped Ge₂Sb₂Te₅," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 10, p. 104902, 2009.
- [53] G. Betti Beneventi, L. Perniola, V. Sousa, E. Gourvest, S. Maitrejean, J. C. Bastien, A. Bastard, B. Hyot, A. Fargeix, C. Jahan, J. F. Nodin, A. Persico, A. Fantini, D. Blachier, A. Toffoli, S. Loubriat, A. Roule, S. Lhostis, H. Feldis, G. Reimbold, T. Billon, B. De Salvo, L. Larcher, P. Pavan, D. Bensahel, P. Mazoyer, R. Annunziata, P. Zuliani, and F. Boulanger, "Carbon-doped GeTe: A promising material for Phase-Change Memories," *Solid-State Electron.*, vol. 65–66, pp. 197–204, Nov. 2011.

- [54] G. Betti Beneventi, E. Gourvest, A. Fantini, L. Perniola, V. Sousa, S. Maitrejean, J. C. Bastien, A. Bastard, A. Fargeix, B. Hyot, C. Jahan, J. F. Nodin, A. Persico, D. Blachier, A. Toffoli, S. Loubriat, A. Roule, S. Lhostis, H. Feldis, G. Reimbold, T. Billon, B. De Salvo, L. Larcher, P. Pavan, D. Bensahel, P. Mazoyer, R. Annunziata, and F. Boulanger, "On Carbon doping to improve GeTe-based Phase-Change Memory data retention at high temperature," 2010, pp. 1–4.
- [55] G. E. Ghezzi, J. Y. Raty, S. Maitrejean, A. Roule, E. Elkaim, and F. Hippert, "Effect of carbon doping on the structure of amorphous GeTe phase change material," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 15, p. 151906, 2011.
- [56] N. Matsuzaki, K. Kurossuchi, Y. Matsui, O. Tonomura, N. Yamamoto, Y. Fujisaki, N. Kitai, R. Takemura, K. Osada, S. Hanzawa, H. Moriya, T. Iwasaki, T. Kawahara, N. Takaura, M. Terao, M. Matsuoka, and M. Moniwa, "Oxygen-doped gesbte phase-change memory cells featuring 1.5 V/100-/spl mu/A standard 0.13/spl mu/m CMOS operations," 2005, pp. 738–741.
- [57] S.-M. Jeong, K.-H. Kim, S.-M. Choi, and H.-L. Lee, "Influence of Silicon Doping on the Properties of Sputtered Ge₂Sb₂Te₅ Thin Film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 4, p. 045503, Apr. 2009.
- [58] G. Singh, A. Kaura, M. Mukul, J. Singh, and S. K. Tripathi, "Theoretical and experimental investigations of the properties of Ge₂Sb₂Te₅ and indium-doped Ge₂Sb₂Te₅ phase change material," *Appl. Phys. A*, vol. 117, no. 3, pp. 1307–1314, Nov. 2014.
- [59] C. Peng, F. Rao, L. Wu, Z. Song, Y. Gu, D. Zhou, H. Song, P. Yang, and J. Chu, "Homogeneous phase W–Ge–Te material with improved overall phase-change properties for future nonvolatile memory," *Acta Mater.*, vol. 74, pp. 49–57, Aug. 2014.
- [60] J.-Y. Raty, P. No  , G. Ghezzi, S. Ma  trejean, C. Bichara, and F. Hippert, "Vibrational properties and stabilization mechanism of the amorphous phase of doped GeTe," *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 1, Jul. 2013.
- [61] E. Gourvest, S. Lhostis, J. Kreisel, M. Armand, S. Maitrejean, A. Roule, and C. Vallée, "Evidence of Germanium precipitation in phase-change Ge[sub 1-x]Te[sub x] thin films by Raman scattering," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 3, p. 031908, 2009.
- [62] N. Yamada and T. Matsunaga, "Structure of laser-crystallized Ge₂Sb_{2+x}Te₅ sputtered thin films for use in optical memory," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 12, p. 7020, 2000.
- [63] Y. J. Park, J. Y. Lee, M. S. Youm, Y. T. Kim, and H. S. Lee, "Crystal structure and atomic arrangement of the metastable Ge₂Sb₂Te₅ thin films deposited on SiO₂/Si substrates by sputtering method," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 9, p. 093506, 2005.
- [64] H.-K. Lyeo, D. G. Cahill, B.-S. Lee, J. R. Abelson, M.-H. Kwon, K.-B. Kim, S. G. Bishop, and B. Cheong, "Thermal conductivity of phase-change material Ge₂Sb₂Te₅," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 15, p. 151904, 2006.

- [65] M. Terao, T. Morikawa, and T. Ohta, "Electrical Phase-Change Memory: Fundamentals and State of the Art," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 8, p. 080001, Aug. 2009.
- [66] F. Pellizzer, A. Benvenuti, B. Gleixner, Y. Kim, B. Johnson, M. Magistretti, T. Marangon, A. Pirovano, R. Bez, and G. Atwood, "A 90nm Phase Change Memory Technology for Stand-Alone Non-Volatile Memory Applications," 2006, pp. 122–123.
- [67] J. H. Oh, J. H. Park, Y. S. Lim, H. S. Lim, Y. T. Oh, J. S. Kim, J. M. Shin, J. H. Park, Y. J. Song, K. C. Ryoo, D. W. Lim, S. S. Park, J. I. Kim, J. H. Kim, J. Yu, F. Yeung, C. W. Jeong, J. H. Kong, D. H. Kang, G. H. Koh, G. T. Jeong, H. S. Jeong, and K. Kim, "Full Integration of Highly Manufacturable 512Mb PRAM based on 90nm Technology," 2006, pp. 1–4.
- [68] F. Rao, Z. Song, Y. Gong, L. Wu, B. Liu, S. Feng, and B. Chen, "Phase change memory cell using tungsten trioxide bottom heating layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 22, p. 223507, 2008.
- [69] M. Li, R. Zhao, L. T. Law, K. G. Lim, and L. Shi, "TiWO_x interfacial layer for current reduction and cyclability enhancement of phase change memory," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 7, p. 073502, Aug. 2012.
- [70] A. Pirovano, A. L. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pellizzer, S. Hudgens, and R. Bez, "Scaling analysis of phase-change memory technology," 2003, pp. 29.6.1–29.6.4.
- [71] S. J. Ahn, Y. N. Hwang, Y. J. Song, S. H. Lee, S. Y. Lee, J. H. Park, C. W. Jeong, K. C. Ryoo, J. M. Shin, J. H. Park, Y. Fai, J. H. Oh, G. H. Koh, G. T. Jeong, S. H. Joo, S. H. Choi, Y. H. Son, J. C. Shin, Y. T. Kim, H. S. Jeong, and K. Kim, "Highly reliable 50nm contact cell technology for 256Mb PRAM," 2005, pp. 98–99.
- [72] H. Yang, H. K. Lee, R. Zhao, L. Shi, and T. C. Chong, "Programming current density reduction for elevated-confined phase change memory with a self-aligned oxidation TiWO_x heater," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 21, p. 213509, Nov. 2014.
- [73] J. I. Lee, H. Park, S. L. Cho, Y. L. Park, B. J. Bae, J. H. Park, J. S. Park, H. G. An, J. S. Bae, D. H. Ahn, Y. T. Kim, H. Horii, S. A. Song, J. C. Shin, S. O. Park, H. S. Kim, U.-I. Chung, J. T. Moon, and B. I. Ryu, "Highly Scalable Phase Change Memory with CVD GeSbTe for Sub 50nm Generation," 2007, pp. 102–103.
- [74] D. H. Im, J. I. Lee, S. L. Cho, H. G. An, D. H. Kim, I. S. Kim, H. Park, D. H. Ahn, H. Horii, S. O. Park, U.-I. Chung, and J. T. Moon, "A unified 7.5nm dash-type confined cell for high performance PRAM device," 2008, pp. 1–4.
- [75] M. J. Kang, T. J. Park, Y. W. Kwon, D. H. Ahn, Y. S. Kang, H. Jeong, S. J. Ahn, Y. J. Song, B. C. Kim, S. W. Nam, H. K. Kang, G. T. Jeong, and C. H. Chung, "PRAM cell technology and characterization in 20nm node size," 2011, pp. 3.1.1–3.1.4.
- [76] I. S. Kim, S. L. Cho, D. H. Im, E. H. Cho, D. H. Kim, G. H. Oh, D. H. Ahn, S. O. Park, S. W. Nam, J. T. Moon, and C. H. Chung, "High performance PRAM cell scalable to sub-20nm technology with below 4F² cell size, extendable to DRAM applications," 2010, pp. 203–204.

- [77] S. . Lai, S. Kim, M. BrightSky, Y. Zhu, E. Joseph, and R. Bruce, "A scalable volume-confined phase change memory using physical vapor deposition," *VLSI Technol. VLSIT 2013 Symp.*, pp. T132 – T133.
- [78] I. S. Kim, S. L. Cho, D. H. Im, E. H. Cho, D. H. Kim, G. H. Oh, D. H. Ahn, S. O. Park, S. W. Nam, J. T. Moon, and C. H. Chung, "High performance PRAM cell scalable to sub-20nm technology with below 4F2 cell size, extendable to DRAM applications," 2010, pp. 203–204.
- [79] D. H. Ahn, "Key Metrics and Reliability Prospects for High Performance PRAM," 2012.
- [80] H. Ma, X. Wang, J. Zhang, X. Wang, C. Hu, X. Yang, Y. Fu, X. Chen, Z. Song, S. Feng, A. Ji, and F. Yang, "A self-aligned process for phase-change material nanowire confined within metal electrode nanogap," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 17, p. 173107, 2011.
- [81] B. Gholipour, C.-C. Huang, J.-Y. Ou, and D. W. Hewak, "Germanium antimony lateral nanowire phase change memory by chemical vapor deposition," *Phys. Status Solidi B*, vol. 250, no. 5, pp. 994–998, May 2013.
- [82] S.-H. Lee, Y. Jung, and R. Agarwal, "Highly scalable non-volatile and ultra-low-power phase-change nanowire memory," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 10, pp. 626–630, Oct. 2007.
- [83] J. H. Jeong, S. J. Park, S. B. An, and D. J. Choi, "Vapor-solid growth of Te-rich SbTe nanowires on a template of nano-size trenches," *J. Cryst. Growth*, vol. 410, pp. 47–52, Jan. 2015.
- [84] S. L. Cho, J. H. Yi, Y. H. Ha, B. J. Kuh, C. M. Lee, J. H. Park, S. D. Nam, H. Horii, B. O. Cho, K. C. Ryoo, S. O. Park, H. S. Kim, U.-I. Chung, J. T. Moon, and B. I. Ryu., "Highly scalable on-axis confined cell structure for high density PRAM beyond 256Mb," 2005, pp. 96–97.
- [85] R.-Y. Kim, H.-G. Kim, and S.-G. Yoon, "Structural properties of Ge₂Sb₂Te₅ thin films by metal organic chemical vapor deposition for phase change memory applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 10, p. 102107, 2006.
- [86] R.-Y. Kim, H.-G. Kim, and S.-G. Yoon, "Characterization of Ge_[1-x]Te_[x] Chalcogenide Thin Films Deposited by MOCVD for Phase Change Memory Applications," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 2, p. D137, 2008.
- [87] A. Abrutis, V. Plausinaitiene, M. Skapas, C. Wiemer, O. Salicio, M. Longo, A. Pirovano, J. Siegel, W. Gawelda, S. Rushworth, and C. Giesen, "Chemical vapor deposition of chalcogenide materials for phase-change memories," *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 12, pp. 2338–2341, Dec. 2008.
- [88] A. Abrutis, V. Plausinaitiene, M. Skapas, C. Wiemer, O. Salicio, A. Pirovano, E. Varesi, S. Rushworth, W. Gawelda, and J. Siegel, "Hot-Wire Chemical Vapor Deposition of Chalcogenide Materials for Phase Change Memory Applications," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 11, pp. 3557–3559, Jun. 2008.

- [89] A. Abrutis, V. Plausinaitiene, M. Skapas, C. Wiemer, W. Gawelda, J. Siegel, and S. Rushworth, "Hot-wire chemical vapor growth and characterization of crystalline GeTe films," *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 2, pp. 362–367, Jan. 2009.
- [90] P. S. Chen, W. J. Hunks, M. Stender, T. Chen, G. T. Stauf, C. Xu, and J. F. Roeder, "CVD of Amorphous GeTe Thin Films," *MRS Proc.*, vol. 1071, Jan. 2008.
- [91] W. Hunks, P. S. Chen, T. Chen, M. Stender, G. T. Stauf, L. Maylott, C. Xu, and J. F. Roeder, "Germanium ALD/CVD Precursors for Deposition of Ge/GeTe Films," *MRS Proc.*, vol. 1071, Jan. 2008.
- [92] J. F. Zheng, J. Reed, C. Schell, W. Czubatyj, R. Sandoval, J. Fournier, W. Li, W. Hunks, C. Dennison, S. Hudgens, and T. Lowrey, "MOCVD $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$ for PCM Applications," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 31, no. 9, pp. 999–1001, Sep. 2010.
- [93] J. F. Zheng, P. Chen, W. Hunks, W. Li, J. Cleary, J. Reed, J. Ricker, W. Czubatyj, C. Schell, R. Sandoval, S. Hudgens, C. Dennison, and T. Lowrey, "MOCVD GST for high speed and low current Phase Change Memory," 2011, pp. 1–6.
- [94] J.-F. Zheng, P. Chen, W. Hunks, M. Stender, C. Xu, W. Li, J. Roeder, S. Kamepalli, C. Schell, J. Reed, J. Ricker, R. Sandoval, J. Fournier, W. Czubatyj, G. Wicker, C. Dennison, S. Hudgens, and T. Lowrey, "Conformal MOCVD Deposition of GeSbTe in High Aspect Ratio Via Structure for Phase Change Memory Applications," *MRS Proc.*, vol. 1160, Jan. 2009.
- [95] M. Longo, O. Salicio, C. Wiemer, R. Fallica, A. Molle, M. Fanciulli, C. Giesen, B. Seitzinger, P. K. Baumann, M. Heuken, and S. Rushworth, "Growth study of $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_z$ deposited by MOCVD under nitrogen for non-volatile memory applications," *J. Cryst. Growth*, vol. 310, no. 23, pp. 5053–5057, Nov. 2008.
- [96] B. J. Choi, S. Choi, Y. C. Shin, C. S. Hwang, J. W. Lee, J. Jeong, Y. J. Kim, S.-Y. Hwang, and S. K. Hong, "Cyclic PECVD of $\text{Ge}_{2.5}\text{Sb}_{2.5}\text{Te}_5$ Films Using Metallorganic Sources," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 4, p. H318, 2007.
- [97] B. J. Choi, S. Choi, T. Eom, S. W. Ryu, D.-Y. Cho, J. Heo, H. J. Kim, C. S. Hwang, Y. J. Kim, and S. K. Hong, "Influence of Substrates on the Nucleation and Growth Behaviors of $\text{Ge}_{2.5}\text{Sb}_{2.5}\text{Te}_5$ Films by Combined Plasma-Enhanced Atomic Layer and Chemical Vapor Deposition," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 12, pp. 2386–2396, Jun. 2009.
- [98] B. J. Choi, S. Choi, Y. C. Shin, K. M. Kim, C. S. Hwang, Y. J. Kim, Y. J. Son, and S. K. Hong, "Combined Atomic Layer and Chemical Vapor Deposition, and Selective Growth of $\text{Ge}_{2.5}\text{Sb}_{2.5}\text{Te}_5$ Films on TiN/W Contact Plug," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 18, pp. 4387–4389, Sep. 2007.
- [99] V. Pore, T. Hatanpää, M. Ritala, and M. Leskelä, "Atomic Layer Deposition of Metal Tellurides and Selenides Using Alkylsilyl Compounds of Tellurium and Selenium," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 10, pp. 3478–3480, Mar. 2009.
- [100] T. Eom, S. Choi, B. J. Choi, M. H. Lee, T. Gwon, S. H. Rha, W. Lee, M.-S. Kim, M. Xiao, I. Buchanan, D.-Y. Cho, and C. S. Hwang, "Conformal Formation of $(\text{GeTe}_2)_{(1-x)}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$

- Layers by Atomic Layer Deposition for Nanoscale Phase Change Memories,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 2099–2110, Jun. 2012.
- [101] J. Lee, S. Choi, C. Lee, Y. Kang, and D. Kim, “GeSbTe deposition for the PRAM application,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 8, pp. 3969–3976, Feb. 2007.
- [102] K. Knapas, T. Hatanpää, M. Ritala, and M. Leskelä, “In Situ Reaction Mechanism Studies on Atomic Layer Deposition of Sb_2Te_3 and GeTe from $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Te}$ and Chlorides,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 4, pp. 1386–1391, Feb. 2010.
- [103] T. Sarnet, V. Pore, T. Hatanpää, M. Ritala, M. Leskelä, A. Schrott, Y. Zhu, S. Raoux, and H.-Y. Cheng, “Atomic Layer Deposition and Characterization of GeTe Thin Films,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 12, p. D694, 2011.
- [104] M. Ritala, V. Pore, T. Hatanpää, M. Heikkilä, M. Leskelä, K. Mizohata, A. Schrott, S. Raoux, and S. M. Rossnagel, “Atomic layer deposition of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films,” *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 7–9, pp. 1946–1949, Jul. 2009.
- [105] V. Pore, K. Knapas, T. Hatanpää, T. Sarnet, M. Kemell, M. Ritala, M. Leskelä, and K. Mizohata, “Atomic Layer Deposition of Antimony and its Compounds Using Dechlorosilylation Reactions of Tris(triethylsilyl)antimony,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 2, pp. 247–254, Jan. 2011.
- [106] T. Eom, S. Choi, B. J. Choi, M. H. Lee, T. Gwon, S. H. Rha, W. Lee, M.-S. Kim, M. Xiao, I. Buchanan, D.-Y. Cho, and C. S. Hwang, “Conformal Formation of $(\text{GeTe}_2)_{(1-x)}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ Layers by Atomic Layer Deposition for Nanoscale Phase Change Memories,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 2099–2110, Jun. 2012.
- [107] T. Eom, T. Gwon, S. Yoo, B. J. Choi, M.-S. Kim, I. Buchanan, M. Xiao, and C. S. Hwang, “Influence of the Kinetic Adsorption Process on the Atomic Layer Deposition Process of $(\text{GeTe}_2)_{(1-x)}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ Layers Using Ge^{4+} –Alkoxide Precursors,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 4, pp. 1583–1591, Feb. 2014.
- [108] Q. Huang, A. J. Kellock, and S. Raoux, “Electrodeposition of SbTe Phase-Change Alloys,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 2, p. D104, 2008.
- [109] D. J. Milliron, S. Raoux, R. M. Shelby, and J. Jordan-Sweet, “Solution-phase deposition and nanopatterning of GeSbSe phase-change materials,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 352–356, May 2007.
- [110] D. M. Dobkin and M. K. Zuraw, *Principles of Chemical Vapor Deposition*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003.
- [111] H. O. Pierson, “Fundamentals of Chemical Vapor Deposition,” in *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)*, Elsevier, 1999, pp. 36–67.
- [112] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, 2. ed. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2005.
- [113] C. Vallée, “Introduction aux plasmas froids (1ère partie), Cours Polytech Grenoble.” .

- [114] E. Gourvest, "Thèse de doctorat 'Développement et élaboration par MOCVD de matériaux à changement de phase à base d'alliages GeTe : applications aux mémoires embarquées pour la microélectronique.'" 2010.
- [115] "Altatech semiconductors ; www.altatech-sc.com."
- [116] "Kemstream Advanced Vaporizers ; www.kemstream.com."
- [117] H. Guillon, S. Bonnafeous, J. M. Decams, and F. Poignant, "Dispositif d'introduction, d'injection ou de vaporisation d'un mélange d'un gaz vecteur et de composés liquides et méthode d'application dudit dispositif," WO2007118898 A1.
- [118] T. M. Duc, "Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation," 1998.
- [119] T. M. Duc, "Analyse de surface par ESCA - Analyse élémentaire et applications," 1998.
- [120] J. F. Moulder and J. Chastain, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. (Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 1992).* .
- [121] D. A. Shirley, "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold," *Phys. Rev. B*, vol. 5, no. 12, pp. 4709–4714, Jun. 1972.
- [122] J. H. Scofield, "Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 8, no. 2, pp. 129–137, Jan. 1976.
- [123] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Boston, MA: Springer US, 2003.
- [124] M. Karlik and B. Jouffrey, "Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Analyse chimique locale." 2008.
- [125] J.-Y. Raty, P. Noé, G. Ghezzi, S. Maîtrejean, C. Bichara, and F. Hippert, "Vibrational properties and stabilization mechanism of the amorphous phase of doped GeTe," *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 1, Jul. 2013.
- [126] J. Jovović, N. M. Šišović, and N. Konjević, "Spectroscopic study of an electrode microwave discharge in argon and argon–hydrogen mixtures," *Vacuum*, vol. 85, no. 2, pp. 187–192, Aug. 2010.
- [127] "NIST Atomic Spectra Database Lines Data ; http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html."
- [128] A. Granier, M. Vervloet, K. Aumaille, and C. Vall e, "Optical emission spectra of TEOS and HMDSO derived plasmas used for thin film deposition," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 89–96, Feb. 2003.
- [129] K. J. Clay, S. P. Speakman, G. A. J. Amaratunga, and S. R. P. Silva, "Characterization of a-C:H:N deposition from CH₄/N₂ rf plasmas using optical emission spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, no. 9, pp. 7227–7233, May 1996.

- [130] R. W. B. Pearse and Gaydon, *The identification of molecular spectra*. London / Chapman & Hall. 1965.
- [131] A. Sarani, C. Nicula, X. F. Gonzales, and M. Thiyagarajan, "Characterization of Kilohertz-Ignited Nonthermal He and He/O₂ Plasma Pencil for Biomedical Applications," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 42, no. 10, pp. 3148–3160, Oct. 2014.
- [132] M. Grotti, C. Lagomarsino, and R. Frache, "Multivariate study in chemical vapor generation for simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth, germanium, tin, selenium, tellurium and mercury by inductively coupled plasma optical emission spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 20, no. 12, p. 1365, 2005.
- [133] N. J. Shevchik, J. Tejeda, D. W. Langer, and M. Cardona, "Similarities in the Valence Bands of Amorphous and Crystalline GeTe Determined by X-Ray Photoemission," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 30, no. 14, pp. 659–662, Apr. 1973.
- [134] C. Z. Jiang, J. Q. Zhu, J. C. Han, Z. C. Jia, and X. B. Yin, "Chemical bonding and optical properties of germanium–carbon alloy films prepared by magnetron co-sputtering as a function of substrate temperature," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, no. 24, pp. 3952–3956, Dec. 2011.
- [135] B. Pelissier, H. Kambara, E. Godot, E. Veran, V. Loup, and O. Joubert, "XPS analysis with an ultra clean vacuum substrate carrier for oxidation and airborne molecular contamination prevention," *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 1, pp. 151–155, Jan. 2008.
- [136] K. Aumaille, C. Vallée, A. Granier, A. Goullet, F. Gaboriau, and G. Turban, "A comparative study of oxygen/organosilicon plasmas and thin SiO_xCyHz films deposited in a helicon reactor," *Thin Solid Films*, vol. 359, no. 2, pp. 188–196, Jan. 2000.
- [137] P. Caubet, T. Blomberg, R. Benaboud, C. Wyon, E. Blanquet, J.-P. Gonchond, M. Juhel, P. Bouvet, M. Gros-Jean, J. Michailos, C. Richard, and B. Iteprat, "Low-Temperature Low-Resistivity PEALD TiN Using TDMAT under Hydrogen Reducing Ambient," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 8, p. H625, 2008.
- [138] M. Gazicki, H. Szymanowski, J. Tyczkowski, L. Malinovský, J. Schalko, and W. Fallmann, "Chemical bonding in thin Ge/C films deposited from tetraethylgermanium in an r.f. glow discharge—an FTIR study," *Thin Solid Films*, vol. 256, no. 1–2, pp. 31–38, Feb. 1995.
- [139] C. Q. Hu, W. T. Zheng, B. Zheng, J. J. Li, Z. S. Jin, X. M. Bai, H. W. Tian, Q. Jiang, X. Y. Wang, J. Q. Zhu, S. H. Meng, X. D. He, and J. C. Han, "Chemical bonding of a-Ge_{1-x}C_x:H films grown by RF reactive sputtering," *Vacuum*, vol. 77, no. 1, pp. 63–68, Dec. 2004.
- [140] C. N. Zoita, C. E. A. Grigorescu, I. C. Vasiliu, and I. D. Feraru, "Influence of process parameters on structure and optical properties of GeC thin films deposited by RF magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 12, pp. 4101–4104, Apr. 2011.
- [141] M. Stomp, J. Huisman, L. J. Stal, and H. C. P. Matthijs, "Colorful niches of phototrophic microorganisms shaped by vibrations of the water molecule," *ISME J.*, Jul. 2007.

- [142] J. F. Moulder and J. Chastain, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eden Prairie, Minn.: Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., 1992.
- [143] A. V. Kolobov, J. Tominaga, P. Fons, and T. Uruga, "Local structure of crystallized GeTe films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 3, p. 382, 2003.
- [144] M.-C. Jung, H. J. Shin, K. Kim, J. S. Noh, and J. Chung, "High-resolution x-ray photoelectron spectroscopy on oxygen-free amorphous Ge₂Sb₂Te₅," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 4, p. 043503, 2006.
- [145] C. Ko, Y. M. Lee, H. J. Shin, M.-C. Jung, M. Han, K. Kim, J. C. Park, S. A. Song, and H. S. Jeong, "Chemical states of GeTe thin-film during structural phase-change by annealing in ultra-high vacuum," *Eur. Phys. J. B*, vol. 66, no. 2, pp. 171–174, Nov. 2008.
- [146] R. B. Shalvoy, G. B. Fisher, and P. J. Stiles, "Bond ionicity and structural stability of some average-valence-five materials studied by x-ray photoemission," *Phys. Rev. B*, vol. 15, no. 4, pp. 1680–1697, Feb. 1977.
- [147] L. V. Yashina, S. P. Kobeleva, T. B. Shatalova, V. P. Zlomanov, and V. I. Shtanov, "XPS study of fresh and oxidized GeTe and (Ge,Sn)Te surface," *Solid State Ion.*, vol. 141–142, pp. 513–522, May 2001.
- [148] G. Navarro, V. Sousa, A. Persico, N. Pashkov, A. Toffoli, J.-C. Bastien, L. Perniola, S. Maitrejean, A. Roule, P. Zuliani, R. Annunziata, and B. De Salvo, "Material engineering of GexTe100-x compounds to improve phase-change memory performances," *Solid-State Electron.*, vol. 89, pp. 93–100, Nov. 2013.
- [149] E. Gourvest, S. Lhostis, J. Kreisel, M. Armand, S. Maitrejean, A. Roule, and C. Vallée, "Evidence of Germanium precipitation in phase-change Ge[sub 1-x]Te[sub x] thin films by Raman scattering," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 3, p. 031908, 2009.
- [150] Y. Saito, Y. Sutou, and J. Koike, "Electrical Resistance and Structural Changes on Crystallization Process of Amorphous Ge-Te Thin Films," *MRS Proc.*, vol. 1160, Jan. 2009.
- [151] D. M. Hoffman, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon, germanium, and tin nitride thin films from metalorganic precursors," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 13, no. 3, p. 820, May 1995.
- [152] C. I. M. A. Spee, J. P. A. M. Driessen, and A. D. Kuypers, "Low Temperature Deposition of TiN Ceramic Material by Metal Organic and/or Plasma Enhanced CVD," *J. Phys. IV*, vol. 05, no. C5, pp. C5–719–C5–734, Jun. 1995.
- [153] I. Bertóti, "Characterization of nitride coatings by XPS," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 151–152, pp. 194–203, Mar. 2002.
- [154] L. Soukup, V. Peřina, L. Jastrabík, M. Šícha, P. Pokorný, R. J. Soukup, M. Novák, and J. Zemek, "Germanium nitride layers prepared by supersonic r.f. plasma jet," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 78, no. 1–3, pp. 280–283, Jan. 1996.

- [155] S. Yokoyama, M. Hirose, and Y. Osaka, "Optical Emission Spectroscopy of the SiH_4 - NH_3 - H_2 Plasma during the Growth of Silicon Nitride," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 20, no. 2, pp. L117–L120, Feb. 1981.
- [156] M. Boumerzoug, M. Boudreau, and P. Mascher, "Optical emission spectroscopy as a real time diagnostic tool for plasma-assisted deposition of TiN," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 17, no. 2, pp. 181–192, Jun. 1997.
- [157] R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. De Benedictis, and G. Ferraro, "Kinetic and spectroscopic analysis of NH_3 decomposition under R.F. Plasma at moderate pressures," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 1, no. 1, pp. 19–35, Mar. 1981.
- [158] R. A. Fischer and H. Parala, "Chapter 9. Metal-organic Chemical Vapour Deposition of Refractory Transition Metal Nitrides," in *Chemical Vapour Deposition*, A. C. Jones and M. L. Hitchman, Eds. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008, pp. 413–450.
- [159] F. Piallat, C. Vallée, R. Gassilloud, P. Michallon, B. Pelissier, and P. Caubet, "PECVD RF versus dual frequency: an investigation of plasma influence on metal–organic precursors' decomposition and material characteristics," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 18, p. 185201, May 2014.
- [160] C. Schaffnit, L. Thomas, F. Rossi, R. Hugon, and Y. Pauleau, "Plasma diagnostics of r.f. PACVD of boron nitride using a BCl_3 - N_2 - H_2 -Ar gas mixture," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 98, no. 1–3, pp. 1262–1266, Jan. 1998.
- [161] E. H. Fink, "Near-Resonant Electronic Energy Transfer from Argon to Hydrogen," *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 7, p. 3608, 1972.
- [162] T. Watanabe and K. Katsuura, "Ionization of Atoms by Collision with Excited Atoms. II. A Formula without the Rotating-Atom Approximation," *J. Chem. Phys.*, vol. 47, no. 2, pp. 800–811, Jul. 1967.
- [163] S. Manolache, M. Sarfaty, and F. Denes, "RF frequency effects on molecular fragmentation," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 9, no. 1, pp. 37–44, Feb. 2000.
- [164] G. Navarro, V. Sousa, A. Persico, N. Pashkov, A. Toffoli, J.-C. Bastien, L. Perniola, S. Maitrejean, A. Roule, P. Zuliani, R. Annunziata, and B. De Salvo, "Material engineering of $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ compounds to improve phase-change memory performances," *Solid-State Electron.*, vol. 89, pp. 93–100, Nov. 2013.
- [165] D. R. Lide and Chemical Rubber Company, Eds., *CRC handbook of chemistry and physics a ready-reference book of chemical and physical data*, 90. ed., 2009 - 2010. Boca Raton, FL. [u.a.]: CRC Press, 2009.
- [166] K. Sano, H. Tamamaki, M. Nomura, S. Wickramanayaka, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka, "Deposition of High Quality SiO_2 Films Using Teos by ECR Plasma," *MRS Proc.*, vol. 396, Jan. 1995.
- [167] M. F. Ceiler, "Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Silicon Dioxide Deposited at Low Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 6, p. 2067, 1995.

- [168] D. S. Wu, W. C. Lo, C. C. Chiang, H. B. Lin, L. S. Chang, R. H. Horng, C. L. Huang, and Y. J. Gao, "Plasma-deposited silicon oxide barrier films on polyethersulfone substrates: temperature and thickness effects," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 197, no. 2–3, pp. 253–259, Jul. 2005.
- [169] M. Scrocco, "X-ray and electron-energy-loss spectra of Bi, Sb, Te and Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ chalcogenides," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 50, no. 2, pp. 171–184, Jan. 1990.
- [170] M. Pessa, A. Vuoristo, M. Vulli, S. Aksela, J. Väyrynen, T. Rantala, and H. Aksela, "Solid-state effects in M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5} Auger spectra of elements from ⁴⁹In to ⁵²Te," *Phys. Rev. B*, vol. 20, no. 8, pp. 3115–3123, Oct. 1979.
- [171] C. Pendyala, S. Vaddiraju, J. H. Kim, J. Jacinski, Z. Chen, and M. K. Sunkara, "Self-nucleation and growth of group III-antimonide nanowires," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 2, p. 024014, Feb. 2010.
- [172] S. H. Kim, A. Umar, Y. K. Park, J.-H. Kim, E. W. Lee, and Y. B. Hahn, "Non-catalytic growth of high-aspect-ratio Sb-doped ZnO nanowires by simple thermal evaporation process: Structural and optical properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 479, no. 1–2, pp. 290–293, Jun. 2009.
- [173] S. Raoux and M. Wuttig, Eds., *Phase Change Materials*. Boston, MA: Springer US, 2009.
- [174] K. Greda, P. Jamroz, D. Jedryczko, and P. Pohl, "On the coupling of hydride generation with atmospheric pressure glow discharge in contact with the flowing liquid cathode for the determination of arsenic, antimony and selenium with optical emission spectrometry," *Talanta*, vol. 137, pp. 11–17, May 2015.
- [175] Q. Hubert, "Thèse de doctorat intitulée "Optimisation de mémoires PCRAM pour générations sub-40 nm : intégration de matériaux alternatifs et structures innovantes." 2013.
- [176] X. Zhou, M. Xia, F. Rao, L. Wu, X. Li, Z. Song, S. Feng, and H. Sun, "Understanding Phase-Change Behaviors of Carbon-Doped Ge₂Sb₂Te₅ for Phase-Change Memory Application," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 16, pp. 14207–14214, Aug. 2014.
- [177] H.-Y. Cheng, S. Raoux, and J. L. Jordan-Sweet, "Crystallization properties of materials along the pseudo-binary line between GeTe and Sb," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 9, p. 093101, Mar. 2014.
- [178] M. Ritala, V. Pore, T. Hatanpää, M. Heikkilä, M. Leskelä, K. Mizohata, A. Schrott, S. Raoux, and S. M. Rossnagel, "Atomic layer deposition of Ge₂Sb₂Te₅ thin films," *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 7–9, pp. 1946–1949, Jul. 2009.
- [179] T. Eom, S. Choi, B. J. Choi, M. H. Lee, T. Gwon, S. H. Rha, W. Lee, M.-S. Kim, M. Xiao, I. Buchanan, D.-Y. Cho, and C. S. Hwang, "Conformal Formation of (GeTe₂)_(1-x)(Sb₂Te₃)_x Layers by Atomic Layer Deposition for Nanoscale Phase Change Memories," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 2099–2110, Jun. 2012.

- [180] T. Eom, T. Gwon, S. Yoo, B. J. Choi, M.-S. Kim, I. Buchanan, M. Xiao, and C. S. Hwang, "Influence of the Kinetic Adsorption Process on the Atomic Layer Deposition Process of $(\text{GeTe}_2)_{(1-x)}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ Layers Using Ge^{4+} -Alkoxide Precursors," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 4, pp. 1583–1591, Feb. 2014.
- [181] Yuxiang Wang, J. H. Lee, B. Thakur, and J. Huang, "Dual frequency silicon nitride film of low thermal budget for pre-metal dielectric applications in sub-0.25 μm devices," 1999, pp. 405–408.
- [182] E. P. van de Ven, I.-W. Connick, and A. S. Harrus, "Advantages of dual frequency PECVD for deposition of ILD and passivation films," 1990, pp. 194–201.
- [183] E. Cianci, A. Schina, A. Minotti, S. Quaresima, and V. Foglietti, "Dual frequency PECVD silicon nitride for fabrication of CMUTs' membranes," *Sens. Actuators Phys.*, vol. 127, no. 1, pp. 80–87, Feb. 2006.
- [184] "PVD Reflow Enables Void-free Copper fill at 2x nm Node and Beyond," *Nanochip Technology Journal - Applied Materials, Inc.*, vol. 10, no. 2, 2012.
- [185] M.-H. Su, C.-C. Hwang, J.-G. Chang, and S.-P. Ju, "Molecular dynamics simulation of copper reflow in the damascene process," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 20, no. 5, p. 1853, 2002.
- [186] A. Fantini, L. Perniola, M. Armand, J. F. Nodin, V. Sousa, A. Persico, J. Cluzel, C. Jahan, S. Maitrejean, S. Lhostis, A. Roule, C. Dressler, G. Reimbold, B. De Salvo, P. Mazoyer, D. Bensahel, and F. Boulanger, "Comparative Assessment of GST and GeTe Materials for Application to Embedded Phase-Change Memory Devices," 2009, pp. 1–2.
- [187] E. M. Vinod, K. Ramesh, and K. S. Sangunni, "Structural transition and enhanced phase transition properties of Se doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ alloys," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 8050, Jan. 2015.
- [188] R. Li, Y. Jiang, L. Xu, Z. Ma, F. Yang, J. Xu, and W. Su, "Enhanced threshold voltage of Zn-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase-change memory deposited by electron-beam evaporation: Enhanced threshold voltage of Zn-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase-change memory," *Phys. Status Solidi A*, vol. 210, no. 12, pp. 2650–2655, Dec. 2013.
- [189] I. Karpov, S. Savransky, and V. Karpov, "Mechanism of Threshold Switching in Chalcogenide Phase Change Memory Devices," 2007, pp. 56–57.
- [190] A. Pirovano, A. L. Lacaita, F. Pellizzer, S. A. Kostylev, A. Benvenuti, and R. Bez, "Low-field amorphous state resistance and threshold voltage drift in chalcogenide materials," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 51, no. 5, pp. 714–719, May 2004.
- [191] M. Boniardi, A. Redaelli, A. Pirovano, I. Tortorelli, D. Ielmini, and F. Pellizzer, "A physics-based model of electrical conduction decrease with time in amorphous $\text{Ge}_{\text{sub } 2}\text{Sb}_{\text{sub } 2}\text{Te}_{\text{sub } 5}$," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 8, p. 084506, 2009.

- [192] D. Ielmini, S. Lavizzari, D. Sharma, and A. L. Lacaita, "Temperature acceleration of structural relaxation in amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 19, p. 193511, 2008.
- [193] M. Wimmer, M. Kaes, C. Dellen, and M. Salinga, "Role of activation energy in resistance drift of amorphous phase change materials," *Front. Phys.*, vol. 2, Dec. 2014.

Liste des publications

Publications dans des revues internationales

- Control of Carbon Content in Amorphous GeTe films deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PE-MOCVD) for Phase Change Memory applications; **M. Aoukar**, P.D. Szkutnik, D. Jourde, B. Pelissier, P. Michallon, P. Noé, C. Vallée ; Journal of Physics D : Applied Physics, 48, 265203 (2015)
- Energy-band diagram configuration of Al₂O₃/Oxygen-terminated p-diamond metal-oxide-semiconductor; A. Maréchal, **M. Aoukar**, C. Vallée, C. Rivière, D. Eon, J. Pernot, E. Gheeraert ; Applied Physics Letters (Submitted 12 May 2015)

Communications dans des conférences internationales

- Deposition of GeTe Phase Change Material by Plasma Enhanced MOCVD; **M. Aoukar**, C. Vallée, A. Pikon, D. Jourde, P. Michallon, P. Noé, S. Maitrejean ; IVC19 ; September 2013 ; Paris ; France
- Deposition Of Conformal GeTe Films By Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition For Phase Change Memory Applications ; **M. Aoukar**, C. Vallée, P.D. Szkutnik, D. Jourde, P. Michallon, P. Noé ; MRS Spring meeting; April 2014 ; San Francisco ; USA (**Student/Young Scientist Oral Presentation Award**)
- Impact of Low Frequency addition to RF power in PECVD process: Case of TiN and GeTe; C. Vallée, F. Piallat, **M. Aoukar**, P.D. Szkutnik, R. Gassilloud, P. Noé, P. Michallon ; AVS 61st International Symposium & Exhibition ; November 2014 ; Baltimore, Maryland ; USA
- ALD for semiconductors; C. Vallée, F. Piallat, **M. Aoukar**, C. Mannequin, P. Gonon, H. Grampeix, R. Gassilloud, P. Noé, V. Jousseume, F. Martin, M. Gros-Jean, P. Caubet ; Workshop ALD2014 ; Kyoto ; Japan
- Integration of Phase Change Materials in Confined Structures for Low Power Devices; **M. Aoukar**, P.D. Szkutnik, C. Vallée, D. Jourde, G. Navarro and P. Noé ; MRS Spring meeting ; April 2015 ; San Francisco; USA

Titre : Dépôt de matériaux à changement de phase par PE-MOCVD à injection liquide pulsée pour des applications mémoires PCRAM.

Résumé : Les mémoires résistives PCRAM sont basées sur le passage rapide et réversible entre un état amorphe hautement résistif et un état cristallin faiblement résistif d'un matériau à changement de phase (PCM). Ces mémoires constituent un des candidats les plus prometteurs pour la nouvelle génération de mémoires non-volatiles grâce à un large éventail de propriétés uniques comme une vitesse de fonctionnement élevée, une capacité de stockage multi-niveaux sur plusieurs bits, une bonne endurance et une possibilité de miniaturisation poussée. Cependant, la nécessité d'utiliser des courants d'effacement (I_{RESET}) importants pour l'étape d'amorphisation du PCM représente l'un des principaux freins à l'explosion de la technologie PCRAM sur le marché des mémoires non volatiles. Dans ce contexte, il a été démontré que le confinement du PCM dans des structures possédant des facteurs de forme élevés permet d'améliorer l'efficacité du chauffage nécessaire au changement de phase du PCM et donc de réduire les courants d'amorphisation. Afin d'incorporer des matériaux PCM dans de telles structures, il est alors nécessaire de développer un procédé de dépôt très conforme. C'est pourquoi un procédé de dépôt PE-MOCVD (Plasma Enhanced- Metal Organic Chemical Vapor deposition) à injection liquide pulsée a été développé dans ce travail. Dans un premier temps des films amorphes et homogènes du composé binaire GeTe ont été déposés à partir des précurseurs organométalliques TDMAGe et DIPTe. Les analyses XPS révèlent que les couches de GeTe déposées sont stœchiométriques mais présentent une forte contamination en carbone. Ainsi, un des objectifs de cette thèse a été de réduire le taux de carbone dans les couches afin d'optimiser leurs propriétés de changement de phase. Une étude de l'impact des paramètres de dépôt tel que la puissance, la pression, la nature et le débit des gaz utilisés est alors présentée. En étudiant et en optimisant les paramètres de dépôt, des couches de GeTe contenant seulement 2 % at. de carbone ont pu être obtenues. Dans un second temps, des films du composé ternaire GeSbTe ont été déposés en injectant simultanément les trois précurseurs TDMAGe, TDMASb et DIPTe dans le plasma de dépôt. Une large gamme de composition peut alors être obtenue en variant les paramètres d'injection et de dépôt. L'un des principaux avantages de ce procédé est la capacité de couvrir une large gamme de compositions permettant d'obtenir des films possédant des propriétés de changement de phase très variées. L'impact des paramètres plasma sur la conformité du dépôt a aussi été étudié. Il est montré que l'ajout d'une composante BF à la puissance RF du plasma permet d'améliorer le remplissage des structures possédant des facteurs de forme élevés. Enfin, l'intégration dans des dispositifs mémoires PCRAM tests de matériaux PCM obtenus par ce procédé PE-MOCVD a mis en évidence des propriétés électriques proches de celles obtenues avec des matériaux déposés par les procédés de dépôt conventionnels de type PVD.

Title: Deposition of phase change materials using pulsed-liquid injection PE-MOCVD for PCRAM based memory applications

Abstract: Phase change random access memories PCRAM are based on the fast and reversible switch between the high resistive amorphous state and the low resistive crystalline state of a phase change material (PCM). These memories are considered to be one of the most promising candidates for the next generation of non volatile memories thanks to their unique set of features such as fast programming speed, multi-level storage capability, good endurance and high scalability. However, high power consumption during the RESET operation (I_{RESET}) is the main challenge that PCRAM has to face in order to explode the non volatile memory market. In this context, it has been demonstrated that by integrating the phase change material (PCM) in high aspect ratio lithographic structures, the heating efficiency is improved leading to a reduced reset current. In order to fill such confined structures with the phase change material, a highly conformal deposition process is required. Therefore, a pulsed liquid injection Plasma Enhanced-Metal Organic Chemical Vapor Deposition process (PE-MOCVD) was developed in this work. First, amorphous and homogeneous GeTe films were deposited using the organometallic precursors TDMAGe and DIPTe as Ge and Te precursors. XPS measurements revealed a stoichiometric composition of GeTe but with high carbon contamination. Thus, one of the objectives of this work was to reduce the carbon contamination and to optimize the phase change properties of the deposited PCMs. The effect of deposition parameters such as plasma power, pressure and gas rate on the carbon contamination is then presented. By tuning and optimizing deposition parameters, GeTe films with carbon level as low as 2 at. % were obtained. Thereafter, homogeneous films of GeSbTe were deposited by injecting simultaneously the organometallic precursors TDMAGe, TDMASb and DIPTe in the plasma. A wide range of compositions was obtained by varying the injection and deposition operating parameters. Indeed, one of the main advantages of this process is the ability of varying films composition, which results in varying phase change characteristics of the deposited PCM. The impact of plasma parameters on the conformity of the process was also studied. It was shown that by adding a low frequency power component to the radio frequency power of the plasma, structures with high aspect ratio were successfully filled with the phase change material. Finally, electrical characterization of PCRAM test devices integrating phase change materials deposited by PE-MOCVD as active material have presented electrical properties similar to the ones obtained for materials deposited by conventional physical vapor deposition (PVD) process.